SYNTHESEN UND UMLAGERUNGEN IN DER BENZOFLUORENON- UND BENZANTHRONREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VON

ERNST KORTEN

AUS ELBERFELD.

TAG DER PROMOTION: 23. Juni ~~25. JANUAR~~ 1919.

GEDRUCKT IN DER
BUCHDRUCKEREI VON THOMAS & HUBERT, WEIDA I. THÜR.

183

Referenten:

Professor Dr. E. Beckmann

Professor Dr. S. Gabriel

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Allgemeiner Teil 8

I. Über Benzanthron und 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure . . . 8

A. Benzanthron-Synthese von O. Bally 8

B. Benzanthron-Synthese von A. Schaarschmidt 9

1. Darstellung einer in Bz-2-Stellung substituierten Benzanthroncarbonsäure 9

a) Intramolekulare Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Säureanhydriden 9

b) Umlagerungsreaktionen eines Säureanhydrids mittels konz. Schwefelsäure 12

c) Umlagerungsreaktion einer Keton-carbonsäure mittels konz. Schwefelsäure 13

2. Darstellung von Benzanthron. Umlagerung eines Ketons mittels konz. Schwefelsäure 13

3. Betrachtungen über die Aufspaltbarkeit isocyklischer Kohlenstoff-5-ringe mittels konz. Schwefelsäure 14

4. Darstellung eines in Bz-2-stellung substituierten Benzanthroncarbonsäure-amids. Umlagerung eines Säure-imids mittels konz. Schwefelsäure 14

5. Allgemeine Betrachtung über das labile Verhalten von Fluorenon-5-ringen alkalischen sowie saueren Reagenzien gegenüber 16

6. Begründung der erkannten Umlagerungsveranlassung durch konz. Schwefelsäure 19

7. Umlagerungsreaktionen eines Säure-anhydrids mittels Alkalischmelze 19

8. Über den mehrfachen Wechsel der Körperfarbe bei teils isomeren Umlagerungen 21

Seite

II. Über 3,4-Benzo-fluorenon (Allo-chrysoketon) 21

A. 3,4-Benzo-fluorenon und seine Fähigkeit zur Bildung einer metastabilen Form 21

1. Darstellung der metastabilen Form 22

2. Molekulargewichtsbestimmung 23

B. Über die Hofmannsche Umlagerung einiger Säure-amide . . 23

1. 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid 23

2. 3,4-Benzo-fluoren-carbonsäure-amid 24

C. Versuch einer neuen Synthese von 3,4-Benzo-fluorenon . . . 26

1. Über die bisherige Darstellung 26

2. Ein Weg, der nicht zum gewünschten Ziele führte 26
Gründe, welche die beabsichtigte Umsetzung in anderer Weise gestalteten 27

3. Der Weg, welcher zum gewünschten Ziele führte 29

a) Die gegen den vorhergehenden Versuch abgeänderte Anordnung 30

b) Die Durchführung der Synthese 30

4. Die besondere Bedeutung der neuen Synthese 31

Zusammenfassung 32

Versuchsteil 34

I. Darstellung des Ausgangsmaterials 34

II. Darstellung von Allo-chrysoketon-carbonsäure und Benzanthron-carbonsäure 35

a) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-chlorid 37

b) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid 37

c) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-dimethylamid 37

d) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-anilid 37

III. Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid in 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure 38

a) Mit 91%iger Schwefelsäure 38

b) Mit 80%iger Schwefelsäure 39

c) Mit 59%iger Schwefelsäure 39

d) Mit sehr geringer Menge konz. Schwefelsäure 39

e) Umlagerungsversuch mit konz. Salzsäure 39

f) Untersuchung der Sulfosäure 40

IV. Umlagerung von Allo-chrysoketon-carbonsäure in Benzanthron-carbonsäure 41

Seite

V. Über 3,4-Benzo-fluorenon 41
a) Seine Darstellung 41
b) Isolierung der metastabilen Form 42
c) Molekulargewichtsbestimmung 43
d) Umlagerung in Benzanthron 43

VI. Darstellung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureimid . . 44

VII. Umlageruug von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid in Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid bezw. freie Säure 44

VIII. Überführung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid in 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid 46

IX. Kalischmelze von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid und Versuch zur Bildung eines Küpenfarbstoffs 47

X. Versuch zur Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid 48

XI. Reduktion der Allo-chrysoketon-carbonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 49

XII. Versuch zur Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure-amid 50

XIII. Versuch einer Fluorenon-Synthese 51
a) Darstellung von β-Naphthyl-2'-brom-4'-methyl-phenyl-keton bezw. β-Naphthyl-2'-amino-4'-methyl-phenyl-keton . . . 51
b) Diazotierung und Ringschluß 53
c) Darstellung von β-Naphthyl-4'-methyl-phenyl-keton 55

XIV. Anderer Versuch einer Fluorenon-Synthese 56
a) Darstellung von α-Chlor-β-naphthylen-phenyl-keton 56
b) Darstellung von α-Amino-β-naphthylen-phenyl-keton . . . 57
c) Diazotierung und Ringschluß 58

Abkürzungen.

A. = Liebigs Annalen der Chemie
Am. = American Chemical Journal
Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
C. = Chemisches Zentralblatt
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0120

Einleitung.

Wer die rasche Entwicklung der Naturwissenschaften und ihre überaus glänzenden Erfolge in den letzten 100 Jahren überblickt, wird erkennen, daß zum größten Teil dieser Aufstieg begründet liegt in dem engen Hand in Hand-Arbeiten von Wissenschaft und Technik. Im Kleinen ist von reiner Wissenschaft durchforscht worden, was die Technik später im Großen vollbrachte.

Nicht immer liegt der nahe Zusammenhang dieser beiden Wissensgebiete so offen zutage, wie gerade auf dem Gebiet der Teerfarbstoffe. Das Wort „Teerfarbenchemie" ist schon derart geläufig geworden, daß auch der Laie einen Zusammenhang zwischen dem bunten Leinen und der schwarzen Kohle wenigstens ahnt. Hier hat sich als besonders lockender Anreiz die alte Wahrheit bewiesen, daß das Bessere stets das Gute verdrängt. Während einerseits das Bestreben auf die Herbeiführung einer möglichst lückenlosen Mannigfaltigkeit gerichtet war, mußte auf der anderen Seite den ständig gesteigerten Ansprüchen auf Güte und Dauerhaftigkeit der erzeugten Produkte Rechnung getragen werden.

In hohem Maße Befriedigendes ist schon geleistet worden. Der Baum, der in dem schwarzen Erdreich der Kohle kräftige Wurzel geschlagen, hat durch systematischen Ausbau seine Zweige nach bestimmten Richtungen hin besonders getrieben.

In diesem großen und bunten Gebiete mit zu dem Besten und Widerstandsfähigsten zu zählen sind die in die Klasse der Violanthrone, gehörenden Küpenfarbenstoffe. Diese besitzen, neben ihrem leuchtenden Violett, eine derart gesteigerte Echtheit, daß es gelingt, durch chemische Einwirkung die gefärbte Faser zu zerstören, während der Farbstoff als unangegriffener Teil zurückbleibt.

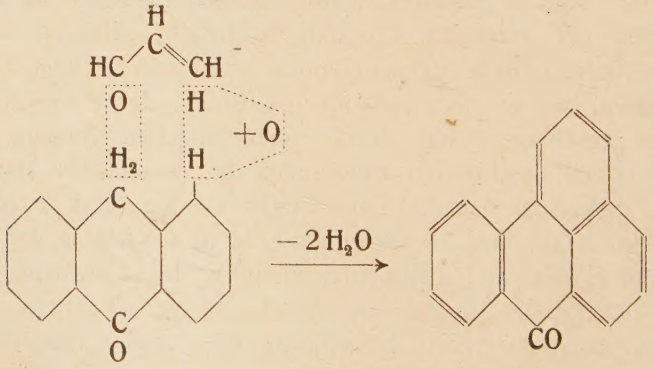
Das Ausgangsmaterial dieser Farbstoffe bilden die Benzanthrone und in diesem Zusammenhang mit der Farbstoffchemie zeigt sich das in der vorliegenden Arbeit im Mittelpunkt stehende Benzanthron.

Allgemeiner Teil.

I. Über Benzanthron und 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure.

A. Benzanthron-Snythese von O. Bally.

Das Benzanthron ist zuerst von O. Bally[1] dargestellt worden, als er, nach dem Vorgang der Skraupschen Chinolin-Synthese, die Einwirkung von Glycerin auf β-Amino-anthrachinon und später auf Anthrachinon selbst, in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln untersuchte. Er machte hierbei die interessante Beobachtung, daß die Reaktion nicht bei der Pyridinringbildung stehen bleibt, sondern, daß ein weiteres Molekül Glycerin einbezogen wird, welches Veranlassung zu einer neuen Ringbildung gibt. Der einfachste Vertreter dieser neuen Körperklasse ist das Benzanthron, ein in gelben Kristallen auftretender Körper, dem folgende Konstitution zukommt:



Eine große Anzahl Körper dieser Klasse zeigt die wichtige Eigenschaft, beim Verschmelzen mit Alkali Küpenfarbstoffe[2] von

[1] O. Bally, B. 38, 194 (1905).
[2] D.R.P. Nr. 185221.

hervorragenden Echtheitseigenschaften zu geben, deren noch molekulare, wabenförmig-komplexe Konstitution durch eine neue, anderweitige Darstellung[1] von R. Scholl aufgeklärt wurde.

B. Benzanthron-Synthese von A. Schaarschmidt.

Eine neue Benzanthron-Synthese[2] wurde dann später von Schaarschmidt gegeben. Diese sieht ihr Ausgangsmaterial in der Zimtsäure (Formel 4), die über die Phenyl-propiolsäure (Formel 5) nach einer Reihe von Umlagerungen zur Allo-chrysoketon-carbonsäure führt. Da diese Synthese, die in bemerkenswerter Weise nicht von einem schon fertig gebildeten Anthrachinonkern ausgeht, zum Verständnis des Kommenden bekannt sein muß und die Grundlage zu der vorliegenden Arbeit bildet, so ist sie hier ausführlicher darzulegen.

1. Darstellung einer in Bz-2-Stellung substituierten Benzanthron-carbonsäure (Formel 9 Seite 11).

a) Intramolekulare Friedel-Crafts'sche Synthese mit Säureanhydriden.

Zunächst wird Phenyl-propiolsäure nach Michael und Bucher[3] in einfacher Weise durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in deren Polymerisationsprodukt, das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (Formel 1) umgelagert (Formel 19 und 20, Seite 21). Die weitere Umwandlung dieses Körpers in eine Keton-carbonsäure ist von verschiedenen Forschern auf verschiedenem Wege erreicht worden. Stobbe, Keding und Gollücke[4] trugen zu diesem Zweck das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid ein in die 50fache Menge kalter, konz. Schwefelsäure und ließen diese Lösung darauf zwei Tage lang

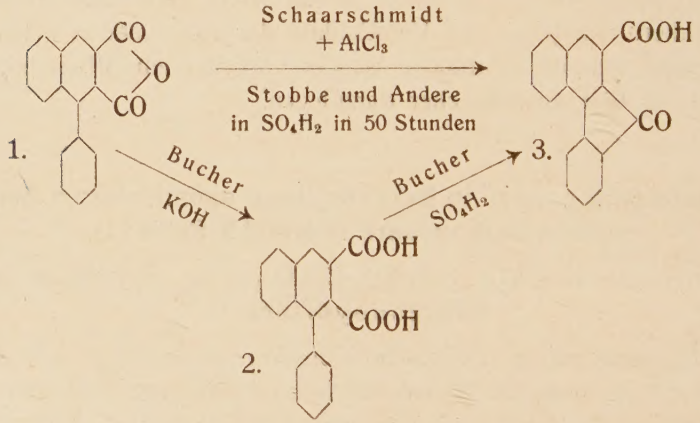
[1] Englisches Patent Nr. 162711/11 (B).

[2] A. Schaarschmidt, B. **50**, 294 (1917).

[3] A. Michael und J. Bucher, Am. **20**, 89 (1898). J. Bucher, Am. **30**, 1262 (1908); **32**, 212 (1910) (C. 1910, I, 1024).

[4] H. Stobbe, B. **40**, 3387 (1907).

bei Zimmertemperatur stehen. Bucher[1] stellte zuerst aus dem Säure-anhydrid die freie Säure (Formel 2) dar und behandelt diese erst mit konz. Schwefelsäure. Schaarschmidt[2] umging diese Schwierigkeiten der hinzutretenden Verseifungsoperation sowie die mehrtägige, der Verarbeitung einer größeren Substanzmenge hinderlichen Schwefelsäurebehandlung, indem er zeigte, daß diese Umlagerung, bei völlig quantitativer Ausbeute durch eine intramolekulare Friedel-Crafts'sche Reaktion zu bewirken ist. Er behandelte eine Suspension des Säure-anhydrids in Benzol mit Aluminiumchlorid und gelangte auf diese Weise zu demselben Endprodukt. Die von diesen Forschern eingeschlagenen Wege werden durch die folgenden Formeln versinnbildlicht:



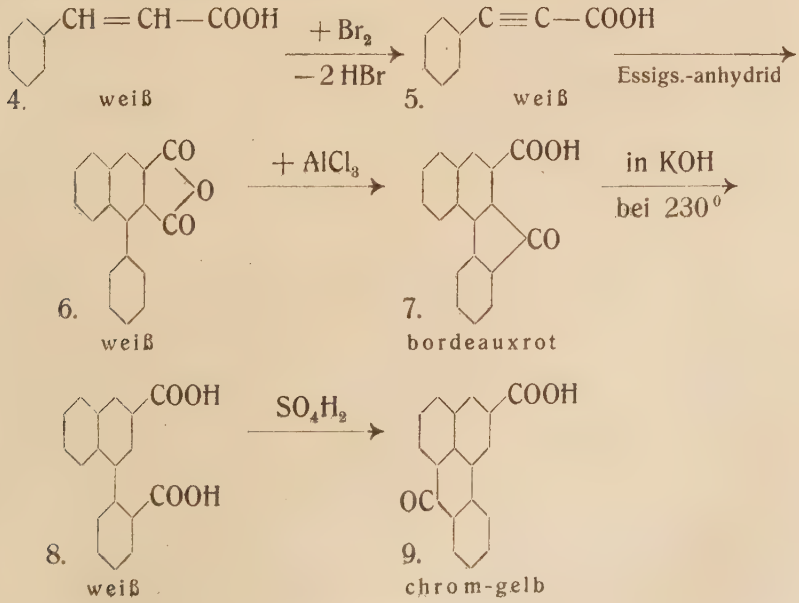
Die auf einem dieser Wege erhaltene bordeauxrote 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure (Allochrysoketon-carbonsäure) (Formel 3) erleidet nun in der Kalischmelze bei 235° ausschließlich eine Aufspaltung des Keto-fluorenon-5-ringes am Naphthalinrest. Die entstandene Spaltsäure, 1-Phenyl-napthalin-2',3-dicarbonsäure (Formel 8) trägt die Möglichkeit in sich, durch Drehung des jetzt beweglich gewordenen Phenylenrestes um 180° und darauf folgende Kondensation unter Wasserabspaltung in ein Benzanthronderivat, die 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure (Formel 9)

[1] J. Bucher, Am. **30**, 1262 (1908).
[2] A. Schaarschmidt, B. **48**, 1826 (1915).

überzugehen. In dem Umstand, daß bei dieser Wasserabspaltung nicht das Ausgangsmaterial der Spaltsäure zurückgebildet wird, sondern daß ein neuer Körper dabei entsteht, ist ein eklatantes Beispiel gegeben für das Umwandlungsbestreben dieses „gezwungenen" iso-cyklischen Kohlenstoff-5-ringes in den beständigen Kohlenstoff-6-ring.

Die Kondensation der Spaltsäure zu 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure läßt sich bewirken über das Säure-chlorid mittels Aluminiumchloridpulver oder durch Behandlung der freien Spaltsäure mit wasserbindenden Mitteln. Für die präparative Darstellung am bequemsten ist einfaches Eintragen des Spaltungsproduktes in konz. Schwefelsäure und 24stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Die dann erhaltene konz. schwefelsaure Benzanthron-carbonsäure-lösung zeigt in verdünntem Zustand die allen Benzanthronderivaten eigentümliche intensive gelblich-grüne Fluorescenz.

Eine zusammenhängende Formulierung der schließlich zur 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure führenden Umlagerungsreaktionen gibt folgendes Schema:



b) Umlagerungsreaktionen eines Säureanhydrids mittels konz. Schwefelsäure.

Wie oben erwähnt, waren Stobbe und seine Mitarbeiter zu der roten Allo-chrysoketon-carbonsäure gelangt, indem sie das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid während zwei Tagen mit konz. kalter Schwefelsäure behandelten. Es wurden nun Versuche angestellt, die bei diesem Verfahren erforderliche lange Reaktionsdauer durch Arbeiten bei erhöhter Temperatur abzukürzen. Hierbei wurden jetzt jedoch zweierlei Endprodukte erhalten. Einmal ein Körper, der in heißem Wasser mit roter Farbe in Lösung ging und welcher beim Erkalten daraus in blutroten Flocken wieder ausfällt. Und weiter ein in Wasser unlösliches Produkt, das nach einiger Reinigung aus Nitrobenzol überraschenderweise nicht die rote Farbe der Allo-chrysoketon-carbonsäure zeigt. Es stellt vielmehr ein rein gelbes, kristallinisches Pulver dar, das sich in Alkali mit gelber Farbe löst und mit konz. Schwefelsäure intensiv fluorescierende Lösungen bildet. In reinem Zustand schmilzt der Körper bei 347°. Beim Vergleich mit der vorher aus Allo-chrysoketon-carbonsäure dargestellten, durch Kalischmelze und darauf folgende Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln erhaltenen 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure zeigt sich die neue Substanz in allen ihren Eigenschaften mit jener völlig identisch. Unter den neuen Bedingungen bleibt somit die Umwandlung des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids bei der Bildung des Fluorenonderivats nicht mehr stehen, sondern sie führt gleich weiter bis zur endlichen Bildung eines Benzanthronringes.

Der bei dieser Umlagerung, außer der 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure erhaltene blutrot gefärbte Körper erweist sich als schwefelhaltig, und die Analyse des nur schwierig zu reinigenden Körpers stimmt annäherd auf eine Mono-sulfosäure. Während die intensiv rote Farbe schon in diesem Körper ein Derivat der roten Allo-chrysoketon-carbonsäure anzunehmen nahe legt, löst sich der Körper in konz. Schwefelsäure ohne jede Fluorescenz. Außerdem wurde im Verlauf der Arbeit auch einmal eine unter entsprechenden Bedingungen erhaltene gelbe Lösung beobachtet. Des weiteren zeigt sich der Körper befähigt zur Oxim-

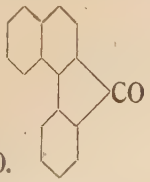
bildung, welche Möglichkeit der Benzanthron-carbonyl-gruppe abzusprechen sein dürfte, da diese sich in mehrfacher Hinsicht anders verhält und z. B. in der Kalischmelze nicht aufgespalten wird. Aus diesem allen ist mit ziemlicher Sicherheit der Schluß gestattet, daß in dem Körper eine Allo-chrysoketon-carbonsäure-mono-sulfosäure vorliegt. Diese Sulfosäure ist nun nicht mehr weiterer Umlagerung in ein Benzanthron-derivat fähig, denn es gelang nicht durch Erhitzung ihrer konz. schwefelsauren Lösung eine damit auftretende Fluorescenzerscheinung zu beobachten.

c) Umlagerungsreaktion einer Ketocarbonsäure mittels konz. Schwefelsäure.

Um in den vielstufigen Reaktionsmechanismus einen etwas tieferen Einblick zu gewinnen, wurde dann in gleicher Weise das Verhalten der Allo-chrysoketon-carbonsäure geprüft. Als dieselbe in ihrer konz. schwefelsauren Lösung erhitzt wurde, entstanden die gleichen Endprodukte wie bei der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid Umlagerung, nämlich Benzanthron-carbonsäure und das Sulfierungsprodukt. Aus dieser Tatsache darf geschlossen werden, daß die saure Umlagerung somit über die gleichen Zwischenprodukte führt wie sie auf Grund des oben wiedergegebenen Schemas vorher einzeln dargestellt worden sind, mit der alleinigen Ausnahme nur, daß die Bicarbon-Spaltsäure der Formel 8 aus einer konz. schwefelsauren Lösung natürlich nicht zu erhalten ist.

2. Darstellung von Benzanthron. Umlagerung eines Ketons mittels konz. Schwefelsäure.

Des weiteren wurde nun auch das Verhalten des der Allo-chrysoketon-carbonsäure unterliegenden Grundkörpers, des 3,4-Benzo-fluorenons, der Formel:



10.

in den Kreis der Betrachtung gezogen. Hierbei ergab sich, daß durch Behandlung des Ketons mit konz. Schwefelsäure in der Wärme zwar eine stark fluorescierende Lösung entstand. In Übereinstimmung mit einer Beobachtung, die von Fittig und Ostermayer[1] an dem noch einfacherern Fluorenon gemacht wurde, verblieb jedoch beim Eingießen der Lösung in Wasser das ganze Produkt als Sulfosäure in Lösung.

3. Betrachtung über die Aufspaltbarkeit iso-cyklischer Kohlenstoff-5-ringe mittels konz. Schwefelsäure.

Das Auftreten der Fluorescenz in dem letzten Falle darf als Beweis dafür gelten, daß die Aufspaltbarkeit des 5-Ringes durch Schwefelsäure an und für sich nicht an das Vorhandensein irgend welcher ortho-ständigen Substituenten in einem der beiden aromatischen Reste gebunden ist. Die Aufspaltbarkeit[2] wird jedoch anscheinend durch den die Bindung lockernden ortho-ständigen Substituenten in eine bestimmte Richtung gelenkt. In dem obigen Falle, wo gar keine Substituenten, weder im oberen noch im unteren Ring, stehen, kann somit eine bevorzugte Lockerung der Bindung des Fluorenon-carbonyls nicht stattfinden. Es werden auch hier, wie in der Kalischmelze des 3,4-Benzofluorenons, zwei Spaltsäuren entstehen, die jedoch der schlechten Faßbarkeit sowie der schwierigen völligen Trennung der sehr leicht wasserlöslichen Sulfierungsprodukte im vorliegenden Falle nicht isoliert worden sind.

4. Darstellung eines in Bz-2-Stellung substituierten Benzanthron-carbonsäure-amids. Umlagerungsreaktionen eines Säure-imids mittels konz. Schwefelsäure.

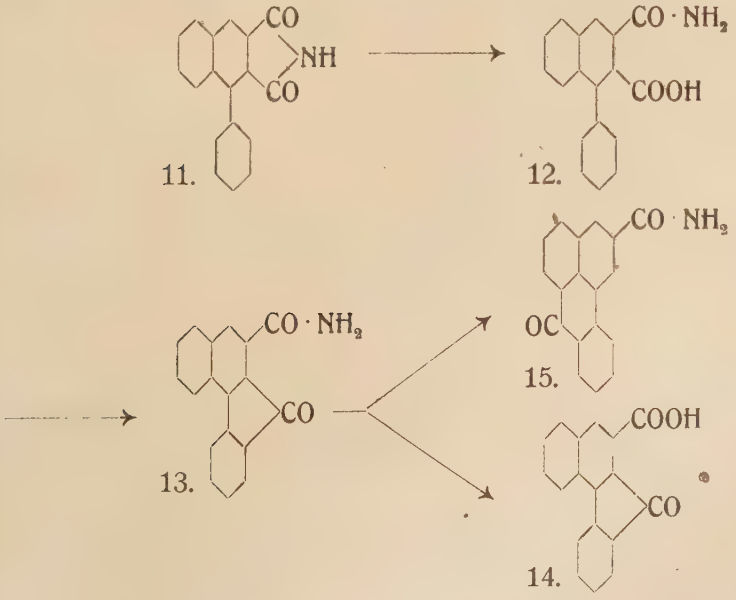
Hatten nun die bisher beschriebenen Versuche schon einen Einblick in den Verlauf der Reaktion gestattet, so konnte eine weitere Aufklärung erzielt werden, als nicht mehr das Anhydrid

---

[1] Fittig und Ostermayer, A. **166**, 374.

[2] A. Schaarschmidt und E. Georgeacopol, B. **51**, 1084 (1918).

der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure als Ausgangsmaterial benutzt, sondern statt dessen deren Imid gewählt wurde (Formel 11). Dieses Imid ist aus dem Anhydrid leicht erhältlich durch Behandlung des letzteren mit trocknem Ammoniakgas bei 240—250°. Es darf als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden, der gerade zur Heranziehung dieses Körpers geführt hat. Denn einige orientierende Vorversuche ergaben schon, daß man fast augenblicklich eine intensiv fluorescierende Lösung erhält, wenn man eine Spur des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imids mit konz. Schwefelsäure auf etwa 130—150° erhitzt. Durch eine bloße Änderung der Temperatur gelang es dann später, je nach den herrschenden Bedingungen, eine Reihe von Zwischenprodukten zu isolieren und festzustellen. Dabei ging diese Umlagerung mit überraschender Leichtigkeit vor sich. War zur Umlagerung des Anhydrids wenigstens 3stündiges Erhitzen nötig gewesen, so konnte aus dem Imid nach 5 Minuten schon das erwartete Endprodukt erhalten werden. Diese kurze Einwirkungsdauer der konz. Schwefelsäure läßt als weiteren Vorteil hinzutreten, daß weit weniger Sulfosäure als Nebenprodukt gebildet wird.



Die vorstehende Übersicht versinnbildlicht die hierbei auftretende Reaktionsfolge. Demnach findet zunächst eine Aufspaltung des Imidringes (in Formel 11) statt, unter Bildung des Halbimids der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure der Formel 12. In Gegenwart wasserbindender Mittel ist dieser Körper naturgemäß nicht beständig, sondern geht sofort unter Wasserabgabe über in das Amid der Allo-chrysoketon-carbonsäure (Formel 13). Während dieses nun weiter umgelagert wird in das Amid der 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure (Formel 15), wird ein Teil des Allo-chrysoketon-carbonsäure-amids unter Bildung der freien Säure (Formel 14) verseift. Mit der Bildung des Benzanthroncarbonsäure-amids hat die Umlagerung jedoch ihr Ende gefunden, da das Amid dieser Säure eine weit größere Beständigkeit gegenüber verseifenden Mitteln aufweist.

Die Trennung der verschiedenen Umlagerungsprodukte ist bei richtig geleiteter Operation äußerst einfach und läßt sich in glatter Weise mit Alkali durchführen. Dabei geht die Allochrysoketon-carbonsäure als Alkalisalz in Lösung, während das Unverseifte, je nach der Einwirkungsdauer, als Allo-chrysoketon-carbonsäureamid oder Benzanthron-carbonsäure-amid zurückbleibt.

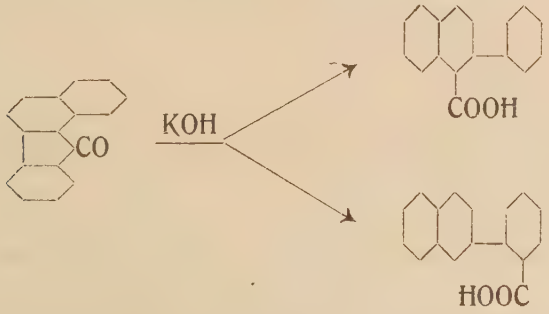
Das schließliche Endprodukt gibt nach Kristallisation aus Nitrobenzol gelbe, nadelförmige Stäbchen vom Schmelzpunkt 306°. Zu eindeutiger Identifizierung wurde aus dem Säure-chlorid der nach früherem Verfahren gewonnenen 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure deren Säure-amid gewonnen. Dieses schmilzt bei 306°. Eine Mischung der beiden nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Körper zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 305°. Bei außerdem gleichen Analysendaten ist die Identität der beiden Substanzen erwiesen.

5. Allgemeine Betrachtung über das labile Verhalten von Fluorenon-5-ringen alkalischen sowie sauren Reagenzien gegenüber.

Aus dem vorliegenden experimentellen Material ergibt sich nun, wie der intermediär auftretende Fluorenon-5-ring sich also auch sauren Agenzien gegenüber so wenig bestandsfähig

erweist, daß er sich sofort in den beständigen 6-Ring weiter umzulagern bestrebt ist. Dieses neue und unerwartete Verhalten steht im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung. Bisher war diese Sprengung der Ketonbindung und damit die Ermöglichung zur weiteren Umlagerung nur durch schmelzende Alkalien bewirkt worden. So erhielten Fittig und Ostermayer[1] beim Verschmelzen des Fluorenons mit Kali die o-Phenyl-benzoesäure:

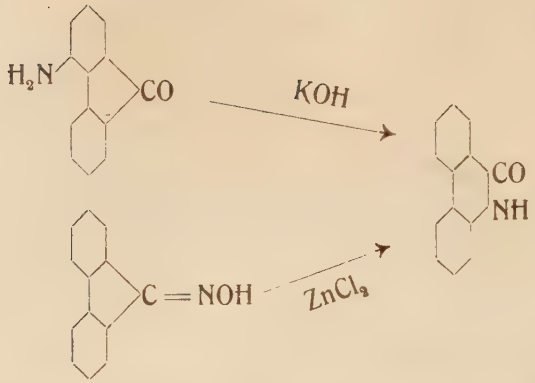
Graebe[2] gewann durch Verschmelzen des Chrysoketons mit Ätznatron zwei Spaltsäuren, mit der Carboxylgruppe einmal am Naphthylen-, bei der zweiten am Phenylenrest:



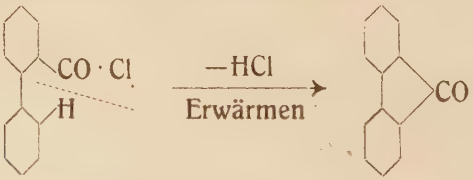
Über einen ähnlichen Vorgang berichten Graebe und Schestakow[3], bei welchem sich der unbeständige Fluorenon-5-ring in einen 6gliedrigen Heterocyklus umwandelt. Sie erhielten aus der Kalischmelze von o-Amino-fluorenon in glatter Umsetzung Phenanthridon; während Pictet[4] mittels Beckmannscher Umlagerung zu dem gleichen Körper gelangte, als er das Oxim des Fluorenons mtt Chlorzink erhitzte:

---

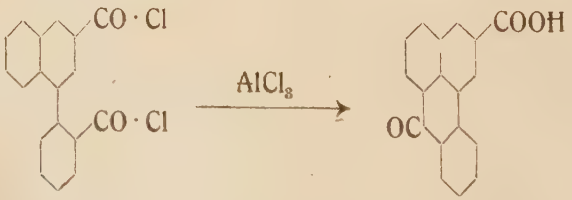
[1] Fittig und Ostermeyer, A. **166**, 374; B. **5**, 936 (1872).
[2] Graebe, A. **335**, 133.
[3] Graebe und Schestakow, A. **284**, 312.
[4] Pictet, Chem. Ztg. (1894), 1822.



Daß dagegen auch unter Umständen die entgegengesetzte Tendenz zu beobachten ist, daß nämlich der einmal schon gespaltene 5-Ring freiwillig in denselben zurückgeht, kann an dem Verhalten der obigen o-Phenyl-benzoesäure gezeigt werden[1]. Deren Säure-chlorid läßt sich nicht isolieren, da dieses, unter Salzsäure-Abspaltung das Fluorenon zurückbildet:



Doch es ist offensichtlich, daß dieser Vorgang nur deshalb ermöglicht wird, weil dem 5-Ring die Gelegenheit zur Ringerweiterung mangelt. Denn Schaarschmidt[2] gelangte bei ganz analogen Verhältnissen aus dem Säure-chlorid der 1-Phenyl-naphthalin-2',3-dicarbonsäure zur 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure:



[1] Graebe und Ratenau, A. **279**, 261.
[2] A. Schaarschmidt, B. **50**, 300 (1917).

6. Begründung der erkannten Umlagerungsveranlassung durch konz. Schwefelsäure.

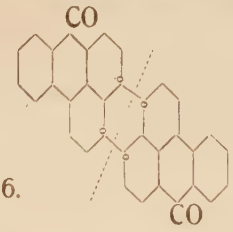
Daß diese Tendenz der Schwefelsäure zu einer solchen, hier sprengenden, dort kondensierenden Wirkung begründet liegt in ihrem starken verseifenden wie wasserbindenden Vermögen wird durch folgendes Ergebnis nahe gelegt. An Stelle der Schwefelsäure wurde konz. Salzsäure genommen und mit dieser etwas 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid im Rohr während vier Stunden auf 200° erhitzt. Jetzt blieb eine Umlagerung völlig aus, und nur der unveränderte Ausgangskörper konnte zurückerhalten werden.

Hiermit steht auch im Einklang, daß sehr geringe Mengen des Schwefelsäurekatalysators die Benzanthronbildung aus 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid nicht zu bewirken vermochten.

7. Umlagerungsreaktionen eines Säure-anhydrids mittels Alkalischmelze. Bildung eines Küpenfarbstoffs.

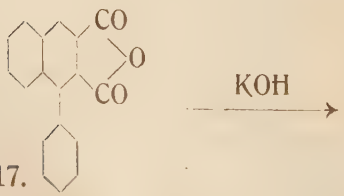
Wie eingangs der Arbeit erwähnt worden ist, sind die Benzanthrone die Muttersubstanzen einer zahlreichen Reihe von Küpenfarbstoffen geworden. Diese Küpenfarbstoffe gehen durchweg aus einem Verschmelzungsprozeß mit Alkali der betreffenden Benzanthron-derivate hervor. Dieser Weg legte es nun nahe, bei der in dem Vorhergehenden erkannten Labilität sowohl des Säure-anhydrid-ringes wie auch der Fluorenon-carbonyl-bindung zu versuchen, ob die Farbstoffbildung in der Kalischmelze nicht auch dann sich vollzieht, wenn man diesem Vorgang nicht schon fertig gebildetes Benzanthron sondern das genetisch jüngere 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid zugrunde legt. In Verfolgung dieses Gedankens ist eine Reihe von Versuchen durchgeführt worden. Teils bei verschiedenen Temperaturen, teils unter Veränderung der gewählten Mengenverhältnisse und schließlich unter Zusatz geringer Mengen von Oxydationskörpern, wurde dem Ziele zugestrebt. Die Bildung dieser zur Reihe der Anthracenküpenfarbstoffe gehörenden Violanthrone kommt nämlich dadurch zustande, daß je zwei Benzanthronmoleküle sich mit dem in ihnen scheinbar enthaltenen

Naphthalinkern spiegelbildlich zusammen lagern, zu welchem Zweck vier Wasserstoffatome von den Bindungsstellen entfernt werden müssen:

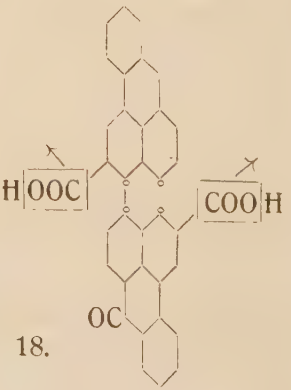


16.

Schon bei der Aufspaltung der Allo-chrysoketon-carbonsäure in der Kalischmelze nach der Schaarschmidtschen Benzanthron-Synthese mußte die alkalisch-wässerige Lösung des Spaltsäure-natriumsalzes stets von geringen Mengen eines Farbstoffes abfiltriert werden. Es hat sich bei den obigen Versuchen nun gezeigt, daß tatsächlich aus einer Kalischmelze des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids eine vegetabilische Faser mit einer den Violanthron-Ausfärbungen etwas ähnlich kommenden Nüance angefärbt wird. Zwar ließ sich hier nicht das reine, leuchtende Blauviolett der reinen Ausfärbung erzielen. Der Farbton wird stets mehr oder weniger durch ein gewisses schmutzig-grün gedeckt. Jedoch ist hierbei zu bedenken, daß die Gelegenheit zur Bildung von beeinträchtigenden Nebenprodukten hier in weit höherem Maße gegeben ist, wie bei der direkten Umwandlung der Benzanthrone in den Farbstoff. Betrachtet man bei diesem Vorgang den Ausgangs- und Endzustand, so lassen sich die Verhältnisse etwa in folgendem Schema wiedergeben:



17.

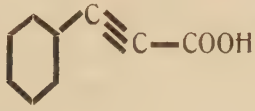


18.

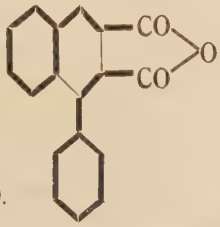
8. Über den mehrfachen Wechsel der Körperfarbe bei teils isomeren Umlagerungen.

Vergegenwärtigt man sich noch einmal die dazwischen liegenden Produkte (Formel 7 und 9), so wird man finden, daß die weiße Phenyl-propiolsäure (Formel 19) übergeht in ihr hellgraues Polymere, das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (Formel 20):

19.



20.



Dieses gibt in nächster Stufe die tiefbordeauxrote 3,4-Benzo-fluorenon-1-carbonsäure (Formel 7), deren Farbton bedingt wird durch die Anwesenheit der bathochromen chinoiden Carbonylgruppe. Das nächste Isomere, die chromgelbe Benzanthron-carbonsäure (Formel 9) zeigt wieder einen helleren Farbausschlag. Dieser hat seinen Grund in dem, wie schon erwähnt, sich in mancherlei Weise von einer echten Ketongruppe unterscheidenden Benzanthron-carbonyl.

In dem letzten Produkt, dem nun nicht mehr isomeren, komplexen Farbstoff (Formel 18) selbst ist es schwierig, die erneute Farbvertiefung einem einzelnen Faktor zuzuschreiben. Hohe Molekulargröße sowie die Eigenart der gegenseitigen Gruppenlagerung werden hierbei von gewichtigem Einfluß sein.

II. Über 3,4-Benzo-fluorenon (Allo-chrysoketon).

A. 3,4-Benzo-fluorenon und seine Fähigkeit zur Bildung einer metastabilen Form.

Die obige bunte Farbenskala läßt sich jedoch um einige Töne noch erweitern. Bei der Allo-chrysoketon-carbonsäure zeigt sich ein auffallender Farbunterschied zwischen der roten Säure und

gewissen orange bis gelb gefärbten Derivaten. Dieses merkwürdige Verhalten ist von H. Stobbe[1], A. Hantzsch[3], A. Schaarschmidt[3] u. a.[4] zum Gegenstand ausführlicher Untersuchung gemacht worden. Von Schaarschmidt[5] ist in weiterer Verfolgung dann der Beweis erbracht worden, daß diese Fähigkeit sich schon im Verhalten des allen Derivaten gemeinsam zugrunde liegenden 3,4-Benzo-fluorenons (Formel 10) widerspiegelt. Dieses Keton besitzt die Eigengabe, in zwei Modifikationen aufzutreten, in einer labilen, in feinen Nadeln kristallisierenden, gelben Form und in stabilen, dunkel orangerot gefärbten, derben Täfelchen von rhomboedrischem Habitus. Auf Grund dieser experimentellen Untersuchung glaubt Schaarschmidt annehmen zu müssen, die z. Zt. beste Erklärung dieser Isomerieerscheinung liege in der Annahme einer Allodesmie, d. h. in einem Wechsel der die Ringatome verknüpfenden Bindungen.

1. Darstellung der metastabilen Form.

Da der rote Körper der beständigere ist, so läßt sich der labile gelbe nur schwierig frei von roten Kristallen erhalten. Wenn man jedoch dafür Sorge trägt, daß dem Körper die Umwandlungsgelegenheit genommen oder wenigstens möglichst erschwert wird, so wird auch dieser sich frei von einer Beimischung durch die andere Form gewinnen lassen. Eine solche Erschwerung wurde nun dadurch erreicht, daß der Körper schon oberhalb des bei 30—40° liegenden Umwandlungspunktes zur Abscheidung gebracht wurde. Aus einer siedendheißen eisessigsauren Lösung, die man in der Hitze so weit mit siedendem Wasser verdünnt, daß das Keton nur eben noch in Lösung gehalten wird, scheidet sich beim Erkalten nur die gelbe Form in feinen, lockeren, glitzernden Nädelchen ab.

---

[1] H. Stobbe, B. **40**, 3384 (1907); A. **370**, 98 (1909).

[2] A. Hantzsch, B. **39**, 3080 (1906); B. **44**, 1803 (1911); B. **49**, 226 (1916).

[3] A. Schaarschmidt, B. **49**, 1451 (1916).

[4] S. Seydel, Dissertation Leipzig (1909); A. Funke, Dissertation Leipzig (1910).

[5] A. Schaarschmidt, B. **49**, 1444 (1916).

Dabei zeigt sich nun die bemerkenswerte Tatsache, daß unter Einhaltung dieser Bedingungen der gelbe Körper aus einer gelben Lösung erhalten wird, während die rote Form beim Erkalten einer eisessigsauren, dann stets rot gefärbten Lösung auskristallistert. Diese Färbung legt den Schluß nahe, auch in diesen Lösungen noch die beiden verschiedenen Formen anzunehmen. Sie gibt zugleich ein Mittel an die Hand, der bei diesem Körper angeschnittenen Konstitutionsfrage auf spektroskopischem Wege näher zu treten.

2. Molekular-Gewichts-Bestimmung.

Eine Annahme, daß die beiden Modifikationen polymere Formen eines und desselben Körpers wären, konnte nur geringen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen. Um jedoch ein Verneinen dieser Annahme auf experimentellen Boden zu stellen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen.

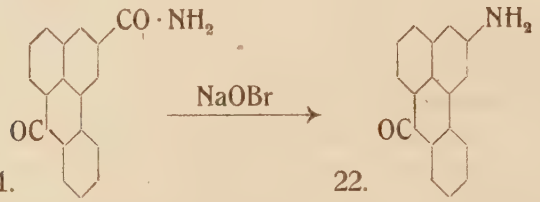
Nach der Siedepunktsmethode konnte denn auch, ausgehend von der roten Form, ein mit der berechneten Größe in sehr guter Übereinstimmung stehender Wert gefunden werden. Dieses Ergebnis nun jedoch eindeutig der roten oder der gelben Form zuzuschreiben, ist nicht angängig. Denn bei der Temperatur der siedenden Essigsäure wird in der orange rötlich gefärbten Lösung nicht nur die gelbe, sondern auch die rote Form, wenn auch in verschiedener Menge, vorhanden sein. Das Fehlen einer anormalen Abweichung des gefundenen vom berechneten Zahlenwert macht es jedoch genügend wahrscheinlich, daß beiden Körpern die gleiche einfache Molekülgröße zukommt.

B. Über die Hofmannsche Umlagerung einiger Säureamide.

1. 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid (Formel 21).

Die neue Darstellungsweise der bisher nicht bekannten und erhältlichen 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure nach der Methode von Schaarschmidt und auf dem hierauf begründeten obigen

Wege hat die Veranlassung gegeben, den tatsächlichen Benzanthron-Charakter des erhaltenen Körpers durch Isolierung des Grundkörpers und Vergleich desselben mit dem nach Bally aus Anthrachinon dargestellten Benzanthron zu beweisen. Zu diesem Zweck ist nur nötig, dem erhaltenen Körper ein Molekül Kohlensäure zu entziehen. Während man die Eliminierung der Carboxylgruppe meistens durch Erhitzen der Kalksalze mit Natronkalk erreichen kann, versagt die Methode hier. Aus diesem Grunde wurde durch Anwendung der Hofmannschen Reaktion versucht, aus dem Säure-amid das zugehörige Amin (Formel 22) zu erhalten:



21. 22.

Dieses hätte dann, durch Diazotierung zu vielfacher Umsetzung befähigt, zu bisher unbekannten Derivaten, sowie auch dem gewünschten Stammkörper selbst führen können. Doch erwies auch dieser Weg sich als nicht gangbar. Denn, wenn überhaupt, so konnten nur Spuren des betreffenden Produktes erhalten werden,

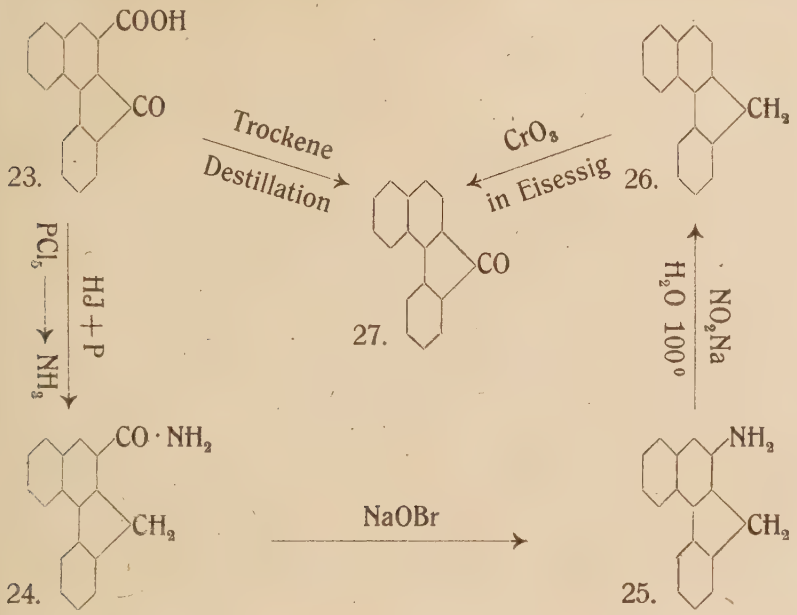
Es steht dies vielleicht im Einklang mit einer weiter oben wiedergegebenen Tatsache. Im Verlaufe der Imidumlagerung zeigt sich das Benzanthron-carbonsäure-amid sogar gegen heiße konz. Schwefelsäure beständig. Eine Verseifung tritt in nennenswerter Weise nicht ein. Es muß der an dem Benzanthronmolekül hängenden Säureamid-Gruppe somit eine auffallende Beständigkeit zugesprochen werden.

2. 3,4-Benzo-fluoren-carbonsäure-amid (Formel 24).

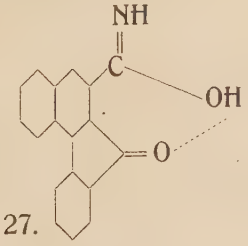
Daß jenes Verhalten jedoch nicht vereinzelt ist, wurde von anderer Seite[1] schon bei der Allo-chrysoketon-carbonsäure (Formel 23) hervorgehoben. Dieselbe Unfähigkeit zur Umlagerung

[1] A. Schaarschmidt und E. Georgeacopol, B. 51, 1884 (1918).

wurde beobachtet, als daraufhin versucht wurde zu dem dieser Säure zugrunde liegenden 3,4-Benzo-fluorenon (Formel 27) zu gelangen auf dem Umwege über das 3,4-Benzo-fluoren-carbonsäure-amid (Formel 24):



unter Rückoxydierung der Methylengruppe des aus dem Aminoderivat (Formel 25) erhaltenen 3,4-Benzo-fluorens (Formel 26). Diese Beobachtung könnte vielleicht dahin gedeutet werden, daß die Umlagerung der Allo-chrysoketon-carbonsäure nicht behindert wird durch den Carbonyl-Sauerstoff der Ketogruppe, etwa im Sinne der folgenden Formulierung[1]:



[1] A. Schaarschmidt, B. **49**, 1453 (1916).

In dieser liegen die Amido-Wasserstoffatome vor in Form der tautomeren Imidosäure. Diese geht darauf, unter Betätigung einer Nebenvalenz des Carbonyl-Sauerstoffs, Salzbildung ein, nach Art der von A. Hantzsch[1] formulierten inneren Oxoniumsalze.

C. Versuch einer neuen Synthese von 3,4-Benzofluorenon (Formel 23).

1. Über die bisherige Darstellung.

Die bisher einzige Darstellungsmethode des 3,4-Benzofluorenons war die durch trockene Destillation der Allo-chrysoketon-carbonsäure (Formel 23 und 27). Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß eine solche pyrogene Bildung ein ohne Zweifel äußerst rohes Verfahren darstellt. Zudem war es wünschenswert, einen billigeren und bequemeren Weg als den weiten vom Toluol über Benzaldehyd, Zimtsäure und Phenyl-propiolsäure heranführenden zur Beschaffung neuen Materials dieses interessanten Körpers zu finden. Aus diesen Gründen wurde es unternommen, auf synthetischem Wege eine andere Darstellungsweise zu versuchen.

2. Ein Weg, der nicht zum gewünschten Ziele führte.

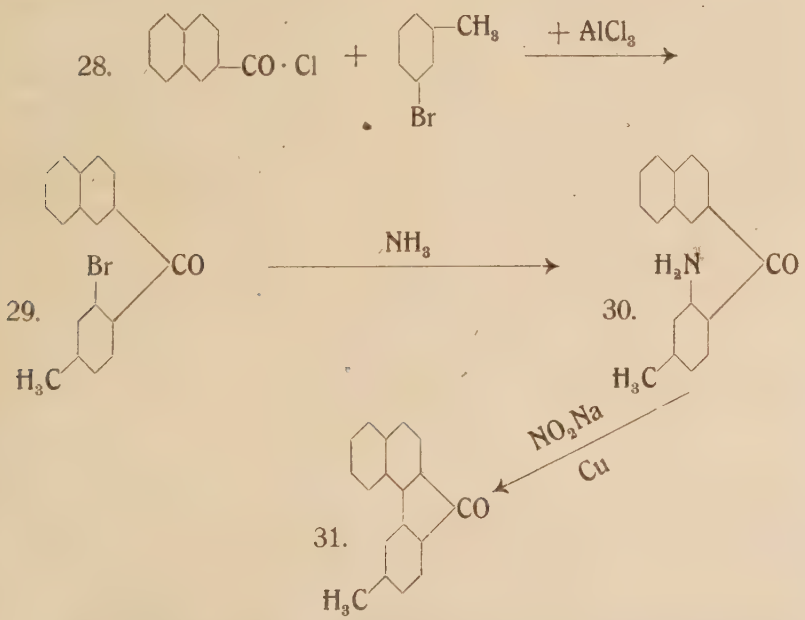
Zu diesem Zwecke schien in der β-Naphthoesäure das geeignete Material gefunden zu sein. Denn durch Aluminiumchlorid-Kondensierung dieses Säure-chlorids (Formel 28) mit m-Chlor-toluol ließ sich hoffen, ein Keton zu erhalten analog Formel 29. Aus diesem hätte man nach Austausch des Chloratoms gegen die Amino-gruppe (Formel 30) und Diazotierung gleich zu einem Methyl-derivat des 3,4-Benzo-fluorenons (Formel 31) gelangen können. Diese Hoffnung jedoch wurde getäuscht. Es ist nicht möglich auf diesem Wege zu dem gewünschten Körper zu gelangen, und dies offensichtlich aus folgenden Gründen.

[1] A. Hantzsch, B. **49**, 229 (1916).

Gründe, welche die beabsichtigte Umsetzung in anderer Weise gestalteten.

Zunächst wurde die Erfahrung gemacht, daß das aromatisch gebundene Chloratom sich nur sehr ungern aus dem Kern herausnehmen und durch die Amino-gruppe ersetzen läßt. Diese Schwierigkeit ließ sich jedoch beheben. Als an Stelle von m-Chlor-toluol die Naphthoesäure mit m-Brom-toluol kondensiert wurde, ließ sich der Austausch des Halogens in leidlich guter Weise bewirken.

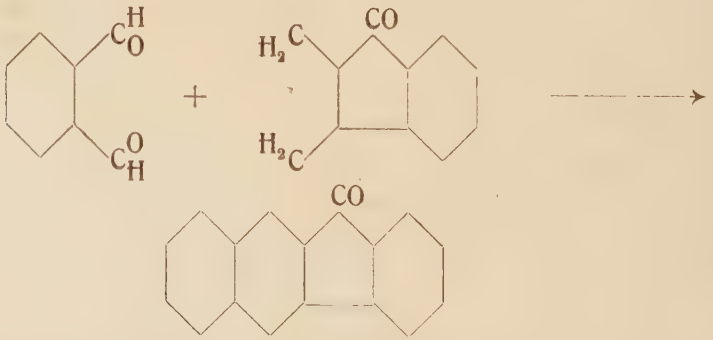
Um nun zunächst jedoch einen Überblick über die beabsichtigte Durchführung zu geben, sei der Weg in der folgenden Formulierung angedeutet:



Es wurde mithin erwartet, daß die auf p-Stellung zum Carbonyl hin dirigierende Kraft der Methyl-gruppe das Halogen und somit die Amino-gruppe an o-Stellung zu dem Keton-Bindungsorte führen werde (Formel 33). Diese Annahme scheint jedoch nur zum Teil gerechtfertigt worden zu sein. Denn aus dem rohen, eine halb feste, stark klebrige „Schmiere“ darstellenden Aluminium-

chlorid-Kondensationsprodukt ließ sich durch Verreiben mit kaltem Ligroin ein fester gut kristallisierender Körper und ein dickflüssiges zähes Öl isolieren. Von diesen beiden in etwa gleichen Mengen auftretenden Substanzen ist in der Folge der wenig angenehmen Beschaffenheit der anderen wegen nur das feste, leicht in reiner Form zu erhaltende Produkt weiter verwendet worden.

Dieses wurde darauf durch Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung im Rohr in das betreffende Amino-keton (Formel 30) umgesetzt. Nach Diazotierung desselben sollte der schießlich zu dem gewünschten Fluorenon-körper (Formel 31) führende Ringschluß durch Behandlung mittels Kupferpulver erfolgen. Doch hierbei ergab sich abermals die Möglichkeit eines zweifachen Reaktionsablaufes. Denn der Ringschluß kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch führen zu einem geradlingen Keton (Formel 34). Dieses 4'-Methyl-1',2'-phenylen-β, β-naphthylenketon ist ein Methyl-derivat des von Thiele und Schneider[1] durch Kondensation von a-Hydrindon und o-Phtaladehyd erhaltenen Iso-chrysoketons:

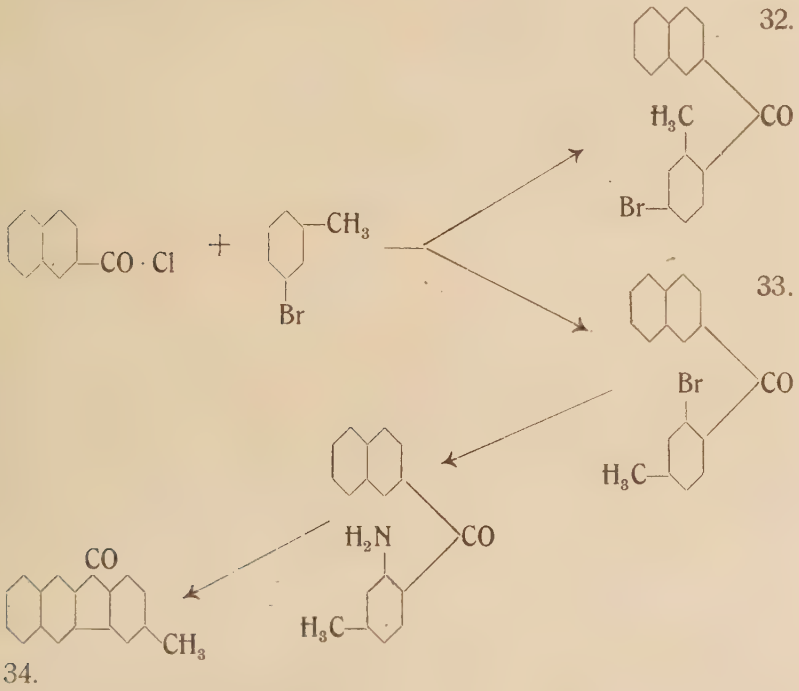


Der tatsächliche Verlauf zeigte nun, daß diese letztere Bildung, wenn nicht den alleinigen, so jedenfells den Hauptvorgang darstellt. Diese Annahme wurde aus folgendem Grunde nahegelegt. Der erhaltene Körper wurde eine halbe Stunde lang mit Alkali verschmolzen. Die entstandene Spaltsäure löste man

[1] Thiele und Schneider, A. **369**, 287 (1909).

darauf in konz. Schwefelsäure. Wäre nun die Spaltsäure aus einem Benzo-fluorenon-derivat hervorgegangen, so hätte der entstandene Benzanthron-körper an der Fluorescenz seiner konz. schwefelsauren Lösung kenntlich sein müssen. Dies war nicht der Fall. Eine Fluorescenzerscheinung konnte nicht beobachtet werden.

Der tatsächliche Verlauf wird somit durch das folgende Schema wiedergegeben:



3. Der Weg, welcher zum gewünschten Ziele führte.

Mit Rücksicht auf die „schmierige“ Konsistenz und die Ungewißheit über die Konstitution der erhaltenen Produkte, die durch zweifach möglichen Reaktionsablauf bedingt war, schien es wenig aussichtsreich, durch weitere Verfolgung und Ausarbeitung jenes Weges zu einem besseren Endergebnis zu gelangen.

a) Die gegen den vorhergehenden Versuch abgeänderte Anordnung.

Eine Behebung dieser konstitutionellen wie experimentellen Schwierigkeiten mußte jedoch mit einem Male möglich werden durch folgende Änderung. Es wurde nämlich die Stellung des gegen die Aminogruppe auszutauschenden Halogens und damit ein weiterer Eckpunkt des zu bildenden Fluorenon-5-ringes im Naphthalinkern gleich zu Anfang zwangläufig festgelegt.

Dieses läßt sich nun leicht erreichen, wenn man an Stelle der β-Naphthoesäure von der α-Chlor-β-napthoesäure ausgeht. Die Darstellung dieses Körpers ist zwar nach der einzigen bisher ausgearbeiteten Methode[1] aus α-Naphthol über α-Oxy-β-Naphthoesäure mit gewissen Verlusten verbunden. Doch zur Gewinnung des Ketons behält dieser Weg seine ausgesprochenen Vorteile.

b) Die Durchführung der Synthese.

Der Gang der Darstellung des 3,4-Benzo-fluorenons ist nun der folgende: α-Chlor-β-naphthoesäure-chlorid (Formel 35) wird durch Aluminumchlorid kondensiert mit Benzol. Das entstandene α-Chlor-β-naphthylen-phenyl-keton (Formel 36) wird alsdann durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Ammoniaklösung im Rohr in das betreffende Amino-keton (Formel 37) umgelagert. Dieses wird diazotiert und liefert bei Behandlung mit Kupferpulver das gewünschte 3,4-Benzo-fluorenon. Der Vorgang wird durch nebenstehende Formeln erläutert.

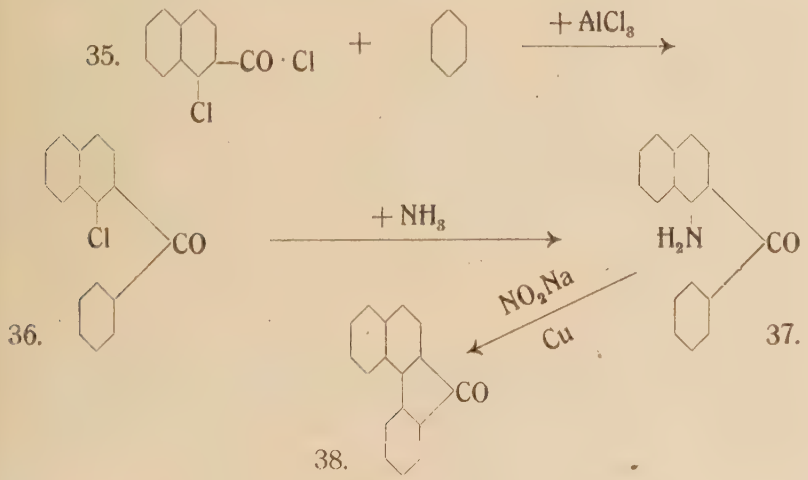
Bei dieser Synthese ist die Bildung isomerer Produkte ausgeschlossen. Obgleich nur eine geringe Menge der Ausgangssäure zur Verfügung stand, konnte die Untersuchung mit dieser doch zur restlichen Klarstellung durchgeführt werden.

Die Diazotierung wurde in konz. schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die Diazo-Verbindung schied man auf Eis ab und versetzte sie mit Kupferbronze. Hierbei ging nun

[1] Dissertation Wolffenstein, Charlottenburg (1888); siehe auch B. **20**, 1966 (1887); **21**, 1186 (1888).

zwar der neugebildete Ringkörper als Sulfierungsprodukt in Lösung. Jedoch gelang es die Sulfosäure zu isolieren.

Diese ließ sich nun nicht am Schmelzpunkt identifizieren. Dies gelang vielmehr erst durch die beim vorhergehenden Versuch geschilderte Untersuchung. Die Keton-gruppe wurde durch Kalischmelze gesprengt und die Spaltsäure in konz. Schwefelsäure gelöst. Nach eintägigem Stehen ließ sich eine schwache, jedoch völlig eindeutige Fluoreszenz der schwefelsauren Lösung beobachten. Aus dieser Erscheinung ist der Rückschluß berechtigt, daß der Ausgangskörper tatsächlich ein 3,4-Benzo-fluorenon-ring-Molekül erhalten haben dürfte.



4. Die besondere Bedeutung der neuen Synthese.

Es ist zu berücksichtigen, daß man zu einem nicht sulfierten Keton in voraussichtlich gleich glatter Weise durch Diazotierung in salzsaurer Lösung wird gelangen können. Dann hat man hier eine völlig neue Synthese des 3,4-Benzo-fluorenons und somit auch des Benzanthrons vorliegen.

Man verfolge nun einmal die Herkunft der angewandten Ausgangssubstanzen. Man wird erkennen, daß hiermit ein neuer

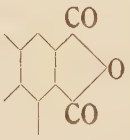
Weg gegeben ist, um aus Naphthalin und Benzol, die jederzeit in beliebiger Menge zu Verfügung stehen, über eine Reihe in der Technik seit langem eingebürgerter Operationen zu den heute echtesten, bekannten hochmolekularen Farbstoffen zu gelangen.

Zusammenfassung.

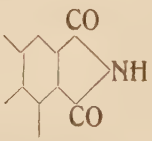
In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, daß in der Phenyl-propiolsäure ein Körper vorliegt, dem die Fähigkeit zu einer Reihe teils polymerer, teils isomerer Umlagerungen gegeben ist. Fragt man nach dem Grunde hierzu, so läßt sich zeigen, daß die Polymerie bedingt wird durch den stark ungesättigten Charakter in der Seitenkette dieser Phenyl-acetylen-carbonsäure.

Die Möglichkeit zu isomerer Umlagerung zeigt sich begründet in dem stark labilen Charakter des Säure-anhydrid-ringes wie auch der Fluorenon-ketoidbindung. Beide erweisen sich als nicht bestandsfähig sowohl alkalischen wie auch sauren Agenzien gegenüber.

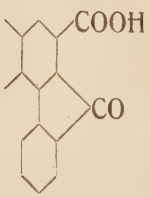
Wie in allen freiwillig verlaufenden Naturvorgängen tritt auch hier die selbstverständliche Tendenz zur Bildung des stabilsten Endproduktes hervor. Der anfängliche Hetero-penta-cyklus:



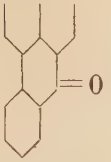
bezw.



geht über in den weniger labilen Iso-penta-cyklus:



Aus diesem resultiert endlich der stabile Iso-hexa-cyklus des Benzanthronmoleküls:



Es ist des weiteren mit zwei Beispielen ein neuer Beitrag gegeben worden, welche die Undurchführbarkeit der Hofmannschen Reaktion bei gewissen höher molekularen Säure-amiden dartun.

Schließlich ist eine neue Synthese eines Fluorenon- bezw. Benzanthron-Körpers gegeben worden. Diese läßt sich zur Gewinnung mancherlei bisher noch unbekannter Derivate dieser Körper ausbauen. Sie zeigt ferner, wie man mit den aus hoch molekularem Material in der Koksretorte entstandenen Benzol und Napthalin über eine Reihe technisch gangbarer Operationen wieder zu sehr hochmolekularen, äußerst echten Farbstoffen zu gelangen vermag.

Versuchsteil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Als Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit wurde benutzt das 1 - Phenyl - naphthalin - 2,3 - dicarbonsäure - anhydrid. Zu dessen Darstellung wird zimtsaures Äthyl in ätherischer Lösung bei einer Temperatur unter 0° mit einem Mol Brom zur Reaktion gebracht und der entstandene Zimtsäure-dibromid-ester darauf mit alkoholischer Kalilauge zur Phenyl-propiolsäure verseift. Bei diesem letzteren Verfahren wurden die Literaturangaben[1] etwas abgeändert, indem statt der erforderten 6 Moleküle Kalilauge auf ein Molekül Dibromid-ester nur $4^1/_2$ Mole angewendet wurden. Bei längerer Verseifungsdauer entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt Phenyl-acetylen-natrium, welches beim Ansäuern das Phenyl-acetylen[2] als verunreinigendes Öl ausscheidet. Doch gelang es, dies zu verhindern. Die Verseifungsoperation läßt sich nämlich durch schnelles Abdestillieren des Alkohols bei etwa 50 mm Vakuum derart abkürzen, daß $1^1/_2$ Stunde hierzu ausreichen. Bei dieser kurzen Erhitzungsdauer in einem gleichmäßig erwärmten Wasserbad unterbleibt dann die Bildung des Nebenproduktes vollständig. Außerdem läßt sich bei diesem Verfahren etwa $^9/_{10}$ des angewandten Alkohols zu erneuter Verwendung zurückerhalten.

Bei Verarbeitung einer größeren Substanzmenge konnte hierdurch eine beträchtliche Ersparnis an Alkohol und Kalilauge erzielt werden. Nach einmaligem Kristallisieren des sich stets zu Anfang ölig ausscheidenden, sehr bald jedoch fest werdenden

---

[1] Liebermann und Sachse, B. **24**, 4113 (1891); A. Michael, B. **34**, 3647 (1901).

[2] Weger, A. **221**, 70.

Rohproduktes aus viel Wasser wurde ein völlig halogenfreies Produkt gewonnen.

Die Umwandlung dieser Säure in ein Naphthalin-derivat[1], das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (Formel 1), geschieht durch dreistündiges gelindes Sieden einer Lösung von einem Teil Phenyl-propiolsäure in der sechsfachen Menge Essigsäure-anhydrid[2]. Das neue Produkt kristallisiert beim Erkalten der Lösung in großen, farblosen Prismen aus, die nach dem Absaugen mit Essigsäure und Wasser gewaschen und getrocknet werden. Aus 100 g Phenyl-propiolsäure wurden durchschnittlich 75 g Anhydrid gewonnen.

II. Darstellung von Allo-chrysoketon-carbonsäure (Formel 3) und Benzanthron-carbonsäure (Formel 9).

Ein Teil des dargestellten, in der Kugelmühle feinst gemahlenen 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids wird in der von Schaarschmidt[2] angegebenen Weise durch Behandlung einer Suspension des Säure-anhydrids in thiophenfreiem Benzol mit Aluminiumchlorid in die bordeauxrote Allochrysoketon-carbonsäure (Formel 3) umgelagert.

300 g feingepulvertes Anhydrid werden suspendiert in 2,1 l thiophenfreiem Benzol. Hierzu gibt man innerhalb etwa $^3/_4$ Stunden unter häufigem guten Durchschütteln 500 g feingepulvertes Aluminiumchlorid. Bei einigem Stehen in der Kälte bildet sich ein dunkelgrüner Kuchen, unter Grünfärbung der Lösung selbst. Durch Einstellen des Kolbens in ein Wasserbad und Erwärmen desselben auf etwa 70° beginnt eine lebhafte Salzsäure-Entwicklung, die unter häufigem kräftigem Bewegen nach etwa 5 Stunden ihr Ende erreicht hat. Nach dem Abkühlen wird mit Eis zersetzt und das Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der erhaltene rote Kuchen wird zur Entfernung der

[1] Michael und Bucher, Am. **20**, 89; Bucher, Am. **32**, 212 (C. 1910, I, 1024); Am, **30**, 1262; Pfeiffer und Möller, B. **40**, 3839 (1907); Lanser, B. **32**, 2478 (1899).

[2] A. Schaarschmidt, B. **48**, 1830 (1915).

Aluminiumsalze mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und die Säure, durch Lösen in etwa 10 l verdünntem Ammoniak, über das etwas schwer lösliche Ammoniumsalz durch Kolieren gereinigt. Beim Ansäuern der heißen Lösung scheidet sie sich als blaßroter voluminöser Niederschlag aus. Ausbeute quantitativ, 300 g. Aus einer reichlichen Menge Eisessig umkristallisiert, wird sie in bordeauxroten, schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 288° erhalten.

Der Körper erleidet in der Kalischmelze bei 230° ausschließlich eine Aufspaltung am Naphthalinrest unter Bildung der 1-Phenyl-naphthalin-2',3-dicarbonsäure (Formel 8). 300 g Kaliumhydroxyd werden in einem im Metallbad befindlichen Nickeltiegel bei 235° Außentemperatur geschmolzen. Unter ständigem Rühren trägt man in kleinen Mengen hier hinein 45 g gut gepulverte Allo-chrysoketon-carbonsäure. Nach Zugabe des letzten Restes wird das ständige Durchmischen noch während einer halben Stunde fortgesetzt. Die erkaltete Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und nach Abstumpfen mit Salzsäure von einer geringen Menge eines violett gefärbten, sich als Küpenfarbstoff erweisenden Körpers abfiltriert. Im Filtrat wird durch weitere Zugabe von Salzsäure die Dicarbonsäure als weißlich-grauer Niederschlag gefällt. Die aus Nitrobenzol gereinigte Säure kristallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 288°. Beim Eintragen der Spaltsäure in die etwa 10fache Menge konz. Schwefelsäure und 24stündiges Stehenlassen in der Kälte findet Wasserabspaltung statt, unter Drehung des Phenylenrestes um 180° und Kondensation zu 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure (Formel 9).

25 g 1-Phenyl-naphthalin-2',3-dicarbonsäure werden gelöst in 250 g 93%iger Schwefelsäure. Die anfangs gelbe Lösung wird bald rot und ist nach etwa einer Stunde tiefrot geworden. Nach eintägigem Stehen hat sich die Kondensation vollzogen. Beim Eingießen in reichlich Wasser fällt die neue Säure in schwach gelben Flocken aus. Durch einmalige Reinigung aus Nitrobenzol oder durch Sublimieren läßt sie sich in chromgelben, feinen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 347° erhalten.

a) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-chlorid.

3 g der auf diesem Wege erhaltenen Benzanthron-carbonsäure wurden in 30 ccm Benzol suspendiert und mit 2,4 g Phosphorpentachlorid versetzt. Am Rückflußkühler wurde dann bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung etwa 25 Minuten gekocht und die noch warme Lösung im Vakuum eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das Säure-chlorid in hellgelben Kristallen ab, die nach dreimaligem Kristallisieren aus Toluol bei 240,5° schmelzen.

b) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid.

Ein Teil der heißen benzolischen Säure-chlorid-lösung wurde durch schnelles Abkühlen zu möglichst klein-gefügiger Ausscheidung gebracht und unter Einstellen in kaltes Wasser mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Das im Benzol weit schwerer als das Säure-chlorid lösliche Säure-amid scheidet sich hierbei als blaßgelblicher Körper aus, der nach dreimaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt 305° zeigt.

c) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-dimethylamid.

0,7 g Säure-chlorid werden in Toluol gelöst und filtriert. Dann wird, durch Eintropfenlassen einer käuflichen 33%igen Lösung des salzsauren Salzes in konz. Kalilauge, gasförmiges Dimethylamin entwickelt und dieses unter dem Abzug in obige Säure-chlorid-lösung eingeleitet Das sich ausscheidende Säure-Dimethylamid stellt nach dreimaligem Kristallisieren aus Benzol einen in seidenglänzenden, büschelförmig auseinanderstrebenden, feinen Härchen kristallisierenden, bei 198° schmelzenden chromgelben Körper dar.

d) 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-anilid.

0,7 g Säure-chlorid werden in Toluol gelöst und hierzu überschüssiges, frisch destilliertes Anilin gegeben. Das Säure-anilid scheidet sich als chromgelber, nach dreimaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol bei 309° schmelzender Körper ab.

III. Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (Formel 6) in 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure (Formel 9).

a) Mit 91%iger Schwefelsäure.

50 g in der Kugelmühle feinst gemahlenes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid werden sorgfältig angepastet mit 750 g 91%iger Schwefelsäure und unter dauerndem Rühren im Ölbad drei Stunden lang auf 155° erhitzt. Dann wird das Reaktionsprodukt in etwa 3 l Wasser eingegossen, zum Sieden erhitzt und siedendheiß durch ein vorgewärmtes Koliertuch gegeben, Der in Wasser unlösliche Rückstand wird neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute 21,3 g. Nach Behandeln mit Alkali, Aufkochen mit Tierkohle, Filtrieren und Wieder-Ausäuern, sowie viermaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol wird rein gelbe Benzanthron-carbonsäure erhalten, Schmelzpunkt 347°, Mischungsschmelzpunkt mit einem auf dem früheren Wege erhaltenen Produkt: F. 347°.

0,1810 g Sbst.: 0,5225 g CO_2, 0,0612 g H_2O

$C_{18}H_{10}O_3$ (274) Ber.: C 78,79, H 3,67
Gef.: „ 78,81, „ 3,78.

Aus dem beim Kolieren erhaltenen Filtrat scheidet sich beim Erkalten die Sulfosäure in blutroten Flocken aus, welche nur äußerst schwierig filtrierbar sind. Nach zweimaligem Kolieren wird das stark saure Filtrat auf dem Wasserbad unter Zugabe von Ammoniumchlorid eingeengt. Zuletzt wird auf dem Sandbad bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung eingedampft. Unter jedesmaliger Zugabe von etwas Tierkohle wird nun der erhaltene harte Kuchen fünfmal aus Wasser umkristallisiert und die nach dem Abtropfen auf dem Filter verbleibende saure Paste jeweils auf Ton von der Mutterlauge abgepreßt. Zum Schluß wird nochmals aufgekocht, durch ein doppeltes Filter gegeben und zur Trockene eingedampft.

0,1287 g Sbst.: 0,0803 g SO_4Ba

$C_{18}H_{10}O_6S$ (354) Ber.: S 9,05. Gef.: S 8,57.

b) Mit 80%iger Schwefelsäure.

1 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid wird, feinst gemahlen, in einer Reibschale mit 25 g 80%iger Schwefelsäure gut angerieben und im Ölbad zwei Stunden lang bei 130° erhitzt. Dann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegeben, kurz aufgekocht und koliert, wobei das Filtrat schnell und farblos durchläuft. 0,95 g hellrotes Rohprodukt ergaben nach zweimaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol 0,3 g gelbe Benzanthroncarbonsäure vom Schmelzpunkt 342°.

c) Mit 59%iger Schwefelsäure.

1 g feinst gemahlenes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid wird, wie vorstehend, mit 25 g 59%iger Schwefelsäure angepastet und mit der bei 143° siedenden Säure zwei Stunden gekocht. Beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser fällt ein hellgelb gefärbter Niederschlag aus, der sich nur schwer filtrieren läßt. Das Filtrat zeigt die hellgelbe Farbe eines gelösten Sulfierungsproduktes. Die Ausbeute war geringfügig.

d) Mit sehr geringer Menge konz. Schwefelsäure.

Um zu prüfen, ob die Schwefelsäure hier etwa nur katalytische Funktionen ausübe, wurden 3 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid unter Erwärmen in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und hierzu 10 Tropfen 91%iger Schwefelsäure gegeben. Das Ganze wurde dann zum Sieden erhitzt und die Farbe der Lösung beobachtet. Der Ton schlug bald von Gelb nach Dunkelrot um, doch ergaben einige Tropfen der Lösung in konz. Schwefelsäure auch nach sechsstündigem Kochen noch keine Spur einer Fluoreszenz.

e) Umlagerungsversuch mit konz. Salzsäure.

Des weiteren wurde nun versucht, ob sich die starke Beeinträchtigung der Ausbeute an Benzanthron-carbonsäure bei der durchweg beobachteten reichlichen Bildung von Sulfierungs-

produkten nicht dadurch vermeiden ließe, daß an Stelle der konz. Schwefelsäure eine andere Säure benutzt würde.

Zu diesem Zweck wurde 1 g fein gemahlenes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid mit etwa 1 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) im Schießrohr während vier Stunden auf 200° erhitzt. Beim Aufarbeiten des Rohrinhalts konnte jedoch nur das unveränderte Ausgangsprodukt vom Schmelzpunkt 255° zurückgewonnen werden.

f) Untersuchung der Sulfosäure.

Es stand jetzt noch zu untersuchen, ob in der blutroten Sulfosäure ein Derivat der Allo-chrysoketon-carbonsäure oder der Benzanthron-carbonsäure vorliegt. Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure ohne jede Fluorescenz. Da Benzanthron-Derivate sich durch ihre intensive Fluorescenzerscheinung in konz. schwefelsaurer Lösung kennzeichnen, da ferner bei dem obigen Kondensationsversuch mit 59%iger Schwefelsäure ein durch gebildete Sulfosäure gelb gefärbtes Filtrat erhalten wurde: so dürfte in dem vorliegenden Körper Allo-chrysoketon-carbonsäure-mono-sulfosäure zu sehen sein. Zur Entscheidung über die Stelle, an welcher die Sulfogruppe in den Kern eingetreten ist, sind Versuche nicht gemacht worden, doch wäre wohl anzunehmen, daß sie die nicht substituierte Hälfte des Naphthalin-ringes aufgesucht hat.

Der Fluorenon-Charakter wurde dann noch durch Oximbildung nachgewiesen:

5 g rote Sulfosäure werden in etwa 60 ccm heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der orangerot gefärbten Lösung setzt man dann 3 g salzsaures Hydroxylamin hinzu und erhitzt etwa 10 Minuten lang zum Sieden, wobei die vollzogene Umsetzung sehr bald an der eintretenden Farbaufhellung zu beobachten ist. Dann wird die Lösung noch heiß mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf sich beim Erkalten das Oxim als zitronengelber Niederschlag abscheidet. Das Produkt wird abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus sehr viel Eisessig einmal kristallisiert: büschelförmige, über 400° schmelzende, gelbe Kristalle.

IV. Umlagerung von Allo-chryseketon-carbonsäure (Formel 7) in Benzanthron-carbonsäure (Formel 9).

5 g feinst geriebene reine Allo-chrysoketon-carbonsäure werden innig angepastet mit 75 g 91 %iger Schwefelsäure und während drei Stunden im Ölbad bei 145° gehalten. Dann wird das Reaktionsprodukt in Wasser eingetrageu, aufgekocht und zweimal koliert. Auf der Nutsche neutral gewaschen, wird der Rückstand auf Ton abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Nritrobenzol werden 0,8 g gelbe Benzanthron-carbonsäure vom Schmelzpunkt 346° erhalten.

Im Kolierfiltrat scheidet sich ein blutroter, flockiger Niederschlag ab, der das gleiche Verhalten wie die bei Versuch 3 erhaltene Sulfosäure zeigt.

V. Über 3,4-Benzo-fluorenon (Formel 10).

a) Seine Darstellung.

Zu diesem Grundkörper, dem 3,4-Benzo-fluorenon, gelangt man, wenn man nach den Angaben von Schaarschmidt[1] Allo-chryseketon-carbonsäure aus einer weithalsigen Retorte über kräftiger freier Flamme trocken destilliert. Es gelingt bei diesem Verfahren, die dortige Ausbeute zu verbessern. Der Zeitpunkt der beginnenden Kohlensäureabspaltung ist erkennbar an einem plötzlichen, die halbe Retorte erfüllenden Aufschäumen. Dieser Augenblick wird abgepaßt und nun das bei der hohen Temperatur flüssige Keton übergetrieben durch einen raschen Strom trockenen Stickstoffs, den man durch den Tubus der Retorte einführt. Das enstandene Keton wird auf diese Weise schnell vor weitergehender Zersetzung geschützt.

Das Vorlegerohr, wie auch der Retortenhals werden dann auf ein kleines mit Eisessig gefülltes Kölbchen als Rückflußkühler aufgesetzt und solange gekocht, bis das ganze übergegangene Rohketon herausgelöst ist. Dann wird die Lösung mit Wasser

[1] A. Schaarschmidt, B. **40**, 1449 (1916).

gefällt, der Niederschlag abgesaugt und zur Entfernung der in geringer Menge mit übergehenden Säure zweimal mit verdünntem warmem Ammoniak ausgezogen. Aus je 5 g Säure werden auf diese Weise 2,4 g eines orangegelb gefärbten, in Alkali unlöslichen Rohketons gewonnen.

b) Isolierung der metastabilen Form.

Das Produkt ist nur schwierig in ganz reiner Form zu erhalten. Nach 13maligem Kristallisieren erst, teils aus Eisessig, teils aus Amylalkohl konnte der Schmelzpunkt 160° als völlig konstant angesehen werden. In solcher Reinheit stellt der Körper wohlausgebildete, dunkel orange-rötlich gefärbte, dünne Täfelchen von rhomboëdrischem Habitus dar.

Hierneben kommt der Körper noch in einer zweiten Modifikation vor, von der eine ausführliche Beschreibung zuerst von Schaarschmidt[1] gegeben wurde. Während diese Form jedoch nur schwierig frei von roten Kristallen erhalten werden konnte, gelingt die Darstellung leicht auf folgende Weise.

Es wurde beobachtet, daß eine Fällung der methyl- oder äthylakoholischen oder essigsauren heißen Ketonlösung mit Wasser stes gelbe Farbe hat. Als dann eine Lösung des Ketons in Eisessig hergestellt wurde, und diese siedend heiß mit siedendem Wasser soweit verdünnt wurde, daß der gelöste Körper nur eben noch in Lösung verblieb, entstand eine rein gelbe Lösung, aus welcher beim allmählichen Erkalten in völliger Reinheit nur die gelbe Form in feinen Nädelchen ausgeschieden wurde.

Durch die starke Verdünnung des Lösungsmittels wird demnach die Umwandlungsgeschwindigkeit der labilen in die stabile Form soweit herabgesetzt, daß die labile Modifikation ebenfalls auch bei gewöhnlicher Temperatur, praktisch bestandsfähig wird.

Aus einer nicht gesättigten warmen, rot gefärbten Lösung des Ketons, die nach dem Erkalten noch keinen Niederschlag ausscheidet, wird nach einigen Stunden immer nur die in derben Kristallen auftretende rote Form erhalten. Die gelbe Form wurde

[1] A. Schaarschmidt, B. **49**, 1445 (1916).

bei der obigen Anordnung aus einer gelben Lösung erhalten. Aus diesem Umstand wäre vielleicht zu schließen, daß bei Einhaltung gewisser experimenteller Bedingungen in den beiden verschieden gefärbten Lösungen auch verschiedene Körper noch zu bestehen vermögen.

c) Molekulargewichtsbestimmung.

Bestimmung aus der Siedepunktserhöhung im Beckmannschen Apparat mit direkter Heizung.

Lösungsmittel: Essigsäure $D_{4^\circ}^{17^\circ}$ 1,064; ca. 96%ig.

Die Siedekonstante wurde mit Benzoesäure „Kahlbaum" bestimmt zu k = 24,08.

Lösungsmittel korr. g	Substanz g	Erhöhung Grad	Mol.-Gewicht gefunden	gefundener Mittelwert	berechnet
26,30	0,3407	0,123	233,5	227,9	230,1
	0,5009	0,212	225,9		
	0,6360	0,274	212,4		
	0,8067	0,338	238,6		

d) Umlagerung in Benzanthron.

Mit einem durch 8maliges Kristallisieren gereinigten Keton wurden folgende Versuche angestellt:

1. 0 2 g des fein zerriebenen Ketons werden gelöst in 10 ccm 93%iger Schwefelsäure und hierin 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Auftreten der ersten deutlichen Fluorescenz wird die Lösung in Wasser eingegossen, wobei kein Niederschlag ausfällt. Es ist also alles in lösliche Sulfosäure umgewandelt.

2. 0,2 g fein gepulvertes Keton werden gelöst in 10 ccm 93%iger Schwefelsäure und eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser bleiben nur wenige Flocken eines gelben Produktes ungelöst.

3. 0,1 g fein gepulvertes Keton wird gelöst in 5 ccm 93%iger Schwefelsäure und die Lösung $1^1/_2$ Stunden bei 50° gehalten. Beim Eingießen in Wasser bleibt alles in Lösung.

4. 0,2 g fein gepulvertes Keton werden gelöst in 10 ccm 93%iger Schwefelsäure und die Lösung während 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser fällt unverändertes Keton vom Schmelzpunkt 158° wieder aus.

VI. Darstellung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid (Formel 11).

80 g fein gepulvertes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid werden im Ölbad während einer Stunde bei 240—250° mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Gegen Ende sintert die Masse etwas zusammen, und es entsteht ein schwach grau gefärbter Kuchen. Ausbeute an Rohprodukt 79,5 g. Nach einmaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol werden 76,0 g eines bei scharf 249° schmelzenden, in dichten weißlichen Nadeln auftretenden Produktes gewonnen.

0,2032 g Sbst.: 9 ccm N (17°, 762 mm.).

$C_{18}H_{11}O_1N$ (273) Ber.: N. 5,12. Gef.: N 5,22.

VII. Umlagerung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid in Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid bezw. freie Säure (Formeln 11—14).

a) 1 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid wird fein gepulvert und gelöst in 10 ccm 96%iger Schwefelsäure. Die entstandene chromgelbe Lösung wird in ein auf 85° angeheiztes Ölbad gebracht, worin die Farbe sehr bald in dunkelgrün umschlägt. Als die Lösung eine Innentemperatur von 75°

zeigte, wurde hierbei 5 Minuten gehalten und darauf in Wasser eingegossen Nach Aufkochen und Filtrieren wird der Rückstand mit verdünntem Alkali behandelt und filtriert. Beim Ansäuern des Filtrats fällt Allo-chrysoketon-carbonsäure in dunkelroten Flocken vom Schmelzpunkt 285° aus. Der in Alkali unlösliche orangerot gefärbte Rückstand wurde aus Eisessig kristallisiert: Schmelzpunkt 281—282°.

0,2089 g Sbst.: 8,75 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber.: N 5,12. Gef.: N 5,02.

Demnach stellt das Produkt Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid dar.

b) 1 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid, fein gepulvert, wird gelöst in 10 ccm 96%iger Schwefelsäure und in einem auf 130° angeheizten Ölbad während vier Minuten auf 120° gehalten. Das Reaktionsprodukt wird darauf in Wasser eingegossen, kurz aufgekocht und filtriert. Den Filterrückstand kocht man mit verdünntem Alkali auf und filtriert erneut. Im Filtrat treten beim Ansäuern nur Spuren von roten Flocken auf. Nach einmaligem Kristallisieren des Rückstandes aus Nitrobenzol entsteht ein mitteltief-orange gefärbtes Produkt, bei welchem unter dem Mikroskop im auffallenden Licht deutlich vorwiegend orange neben gelben Kriställchen zu unterscheiden sind. Die Reaktion hat hier also allem Anschein nach bis zur Bildung eines Gemisches von Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid und Benzanthron-carbonsäure-amid geführt.

c) 1 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-amid wird in genau der vorstehenden Weise behandelt, jedoch diesmal fünf Minuten lang bei 120° gehalten. Beim Aufarbeiten wird ein Produkt erhalten, das nach einmaligem Kristallisieren aus Nitrobenzol etwas heller gefärbt erscheint, als der vorstehend erhaltene Körper. Unter dem Mikroskop sind in dem Gemisch vorwiegend gelbe neben orange Kriställchen zu erkennen.

Unter diesen abgeänderten Umständen entsteht somit mehr Benzanthron-carbonsäure-amid und weniger Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid wie unter den vorstehenden Bedingungen.

d) 2 g 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid werden gelöst in 20 ccm 96%iger Schwefelsäure und die Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Aufarbeiten wird ein schwach rosa gefärbtes, in Alkali unlösliches Produkt erhalten, in welchem wahrscheinlich ein Gemisch von vorwiegend unverändertem Imid neben etwas rotem Allo-amid vorliegt.

VIII. Überführung von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid in 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid (Formeln 11—15).

2,3 g fein gepulvertes 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-imid werden in der Kälte in 23 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und das Gefäß sofort in ein auf 140° eingeheiztes Ölbad eingestellt. In etwa 5 Minuten ist die Temperatur unter dauerndem Schwenken auf 130° gestiegen und wird hierbei noch weitere 5 Minuten gehalten. Alsdann wird in Wasser eingetragen, aufgekocht, filtriert und der Rückstand mit Alkali behandelt. Das gut gewaschene und getrocknete Produkt wird aus Nitrobenzol kristallisiert. Ausbeute: 0,8 g Säure-amid vom Schmelzpunkt 306°. Mischungsschmelzpunkt mit dem aus der früheren 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure über das Säurechlorid dargestellten Säure-amid: 305°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiver Fluoreszenz.

0,2234 g Sbst.: 9,7 ccm N (15°, 775 mm)

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273) Ber.: N 5,12. Gef.: N 5,21.

Aus dem sauren Filtrat scheidet sich eine in der Kälte schwerer lösliche Sulfosäure ab. Ausbeute 0,4 g. Aus dem alkalischen Filtrat fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure

eine rote Säure aus, die, aus Eisessig kristallisiert, den Schmelzpunkt 288° zeigt und sich damit als Allo-chrysoketon-carbonsäure charakterisiert.

IX. Kalischmelze von 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid und Versuch zur Bildung eines Küpenfarbstoffs (Formeln 17 und 18).

1. Etwa 8 Teile mit etwas Wasser befeuchtetes Kaliumhydroxyd werden im Nickeltiegel geschmolzen und bei einer Temperatur von 230° unter stetem Rühren mit einer kupfernen Thermometerhülse mit 1—2 Teilen fein gemahlenem 1-Phenyl-napthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid solange erhitzt, bis die Schmelze eben eine grüne Farbe zeigt. Dann wird in Wasser eingetragen, zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wird gewaschen und darauf mit alkalischer Hydrosulfitlösung behandelt. Es entsteht eine grüne, auf Baumwolle mit grüner Farbe aufziehende Lösung.

2. 1—2 Teile 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid werden mit 8 Teilen Ätzkali im Nickeltiegel bei etwa 230° verschmolzen solange, bis die Schmelze tief-grüne Farbe aufweist. Dann wird weiter wie vorstehend verfahren und so eine auf Baumwolle mit grünlich blauer Farbe aufziehende Küpe erhalten.

3. Etwa 2 Teile 1-Phenyl-napthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid werden mit 3 Teilen Ätzkali verschmolzen und unter dauerndem Rühren schnell bis auf etwa 230° erhitzt. Als die Schmelze eben grüne Farbe angenommen hat, wird unterbrochen und wie vorstehend aufgearbeitet. Es wird eine schmutzig grüne, ins Violette spielende Lösung erhalten, die nach dem Verküpen in ähnlichem Farbton aufzieht.

4. Etwa 3 Teile Ätzkali werden geschmolzen und auf etwa 400° angeheizt. Alsdann werden in diese Schmelze in kleinen Portionen, jedoch so schnell, als es das hierbei erfolgende Aufschäumen gestattet, 2 Teile Anhydrid eingetragen. Die Schmelze ergibt beim Aufarbeiten eine grünlich gefärbte Lösung, die als Küpe auf Baumwolle mit schwach violetter Nüance aufzieht.

5. Geringe Zusätze zur Schmelze von PbO, PbO_2, CuO oder NO_2Na vermochten die Farbstoffbildung nicht in erkennbarer Weise zu unterstützen.

Soweit aus dem Vorliegenden Schlüsse gestattet sind, läßt die Farbe der Lösungen, wie auch die des auf Baumwolle aufgezogenen Farbstoffes es jedoch als naheliegend erscheinen, daß auch durch alkalische Agenzien, in Verbindung mit hoher Temperatur, eine ähnliche Umwandlung des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrids möglich ist, wie sie durch Schwefelsäure-Kondensation erhalten wurde. In diesem Fall kann die Umlagerung jedoch nicht bei der Bildung des Benzanthron-Moleküls stehen bleiben. Durch schmelzende Alkalien wird dieses sofort in der von R. Scholl[1] bewiesenen Weise unter Entstehung der hochmolekularen wabenförmig-komplexen, überaus beständigen blau-violetten Violanthrone weiter kondensiert

X. Versuch zur Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure-amid (Formel 9).

22 g feingeriebene Benzanthron-carbonsäure werden in 200 ccm Benzol suspendiert, 9,6 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben und das Ganze bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwcklung in gelindem Sieden erhalten. Darauf gibt man nochmals 100 ccm kaltes Benzol hinzu und kühlt zur Erzielung möglichst feiner Abscheidung unter fließendem Wasser. Das entstandene Säure-chlorid wird nun mit Ammoniakgas behandelt, wobei die Reaktionswärme durch gute Außenkühlung abgeleitet wird. Nach etwa $^1/_2$stündigem Einleiten wird abgesaugt, erst mit Benzol, dann mit Alkohol und zuletzt mit heißem Wasser ausgewaschen. Durch nochmaliges Verreiben mit Wasser und erneutes Absaugen werden die letzten Reste von Ammoniumchlorid entfernt.

Der feuchte Brei wurde nun mit 70 ccm eiskaltem Wasser angerührt und allmählich versetzt mit einer eiskalten Hypobromit-Lösung aus 10 g Kaliumhydroxyd und 7,2 g Brom in 70 ccm

[1] R. Scholl, Engl. Pat. No. 161711/11 (B); D. R. P. No. 185, 221.

Wasser. Dann wurde auf dem Wasserbad unter ständigem Durchrühren allmählich erwärmt, wobei der Farbton etwas tiefer wurde. Bei etwa 65—70° wurde der Inhalt etwas dicklich, worauf nach weiteren 5 Minuten das Reaktionsprodukt auf eine mit heißem Wasser bespülte Nutsche gegeben, abgesaugt und mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Der getrocknete Rückstand wog 10,1 g, der nach wiederholtem Umkristallisieren bei 302° schmolz.

0,1783 g Sbst.: 7,95 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ (273). Ber.: N 5,12. Gef.: N 5,14.

Es lag also unverändertes Ausgangsmaterial, Benzanthron-carbonsäure-amid vor.

Die Nichtsausführbarkeit der Hofmannschen Reaktion in diesem Falle ist somit ein weiteres Beispiel dafür, daß dieses Verfahren, ähnlich wie in der aliphatischen Reihe, bei vielen höher molekularen Körpern versagt. Auf anderem Wege läßt sich übrigens 1,9-Benzanthron-Bz-2-carbonsäure leicht und in guter Ausbeute in Benzanthron überführen[1], wenn man das Ammoniumsalz der Säure trocken destilliert.

XI. Reduktion der Allo-chrysoketon-carbonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

5 g feinst geriebene Allo-chrysoketon-carbonsäure werden im Rohr mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) und 0,8 g rotem Phosphor eingeschmolzen und während 6 Stunden im Schießofen auf 190—200° erhitzt. Dann wird der Rohrinhalt mit Wasser in eine Schale gespült, der Niederschlag durch Zugabe von verdünntem Ammoniak in Lösung gebracht und von etwas nicht umgesetztem Phosphor abfiltriert. Alsdann fällt man aus der heißen Lösung die Säure mit verdünnter Salzsäure als hellgrau gefärbten Niederschlag. Ausbeute an roher Säure 4,3 g. Die erhaltene 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure (vergl Formel 24)

[1] A. Schaarschmidt und E. Georgeacopol, B. **51**, 1086 (1918).

kristallisiert aus Nitrobenzol in lebhaft glänzenden, feinen grünlich-weißen Stäbchen von einem über 330° liegenden Schmelzpunkt.

0,1846 g Sbst.: 0,2602 g CO_2, 0,0759 g H_2O.
$C_{18}H_{12}O_2$ (260). Ber.: C. 83,03, H 4,65.
Gef.: „ 82,77, „ 4,60.

XII. Versuch zur Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure-amid (Formel 24).

20 g 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure werden in einem passenden Kolben in 100 ccm Benzol suspendiert und mit 17,7 g schnell zerkleinertem Phosphorpentachlorid versetzt. Alsdann wird am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr bis zum Verschwinden der Salzsäuredämpfe gekocht. Nach schnellem Abkühlen unter der Wasserleitung wird unter guter Ableitung der Reaktionswärme etwa 20 Minuten lang trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Hierbei setzt sich das Säure-amid als schwach bräunlich gefärbter Niederschlag zu Boden, welcher durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in bräunlich grauen, glänzenden, kurzen Härchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 244°.

10 g trockenes, feinst gepulvertes rohes Säure-amid werden mit Wasser sorgfältigst angepastet und versetzt mit einer eiskalten Lösung von 12,4 g Natriumhydroxyd und 6 g Brom in 50 ccm Wasser. Nach einigem Verweilen auf Eis, wobei keine Änderung zu bemerken ist, wird unter stetem Durchrühren langsam angewärmt. Nach etwa 25 Minuten, während welcher Zeit die Farbe etwas dunkler geworden ist, wird vom Wasserbad herunter genommen und sofort heiß filtriert. Das Filtrat, in welchem sich beim Erkalten in sehr geringer Menge ein gräulich brauner Körper absetzt, wird nach Zusatz von 5 ccm Alkohol zur Zersetzung unverbrauchten Hypobromits zum Sieden erhitzt. Dann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und hierdurch in sehr geringer Menge ein rötlicher Niederschlag erzeugt.

Nach Abfiltrieren und einmaligem Umlösen aus etwas Eisessig war dessen Menge so gering, daß mit ihr eine Schmelzpunktsbestimmung nicht mehr durchzuführen war. Es ergibt sich somit, daß sich das 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure-amid ebenso wie das Allo-chrysoketon-carbonsäure-amid und das Benzanthron-carbonsäure-amid, wenn überhaupt, so nur in sehr geringer Menge in das entsprechende Amin umlagern läßt.

Die Abspaltung von Kohlensäure aus der 3,4-Benzo-fluoren-1-carbonsäure gelingt leicht, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch trockene Destillation über Natronkalk.

2 g der fein zerriebenen Säure werden innig gemengt mit 4 g gepulvertem Natronkalk und das Gemisch aus einer kleinen etwa 100 ccm fassenden Retorte über freier Flamme schnell trocken destilliert. Der Inhalt schwärzt sich sehr bald durch die ganze Masse hindurch, während eine dunkle, im Retortenhals bald erstarrende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird aus Essigsäure umkristallisiert, mit Tierkohle gereinigt und so 0,2 g von in perlmutterglänzenden Schuppen kristallisierendem, bei 126° schmelzendem 3-4-Benzo-fluoren erhalten. (Formel 26).

XIII. Versuch einer Fluorenon-Synthese (Formeln 28—34).

Die erforderliche β-Naphthoesäure wurde erhalten durch Diazotieren von β-Naphthylamin und Ersatz der Diazoniumgruppe durch Cyan sowie darauf folgendes Verseifen des Nitrils. m-Brom-toluol wurde dargestellt durch Diazotieren von m-Toluidin in bromwasserstoffsaurer Lösung und Austausch der Diazoniumgruppe durch Brom in Gegenwart von Cuprobromid.

a) Darstellung von β-Naphthyl-2'-brom-4'-methyl-phenyl-keton (Formel 29) bezw. β-Naphthyl-2'-amino-4'-methyl-phenyl-keton (Formel 30).

Aus den im theoretischen Teil dargelegten Gründen wurden die anfänglichen Versuche mit m-Chlor-toluol abgebrochen und die Untersuchung statt dessen mit m-Bromtoluol durchgeführt.

In einer kleinen Reibschale werden 25 g β-Naphthoesäure gemischt mit 33,4 g Phosphorpentachlorid. Unter heftiger Salzsäureentwicklung tritt Reaktion ein, nach deren erstem Verlauf das flüssige Reaktionsprodukt in ein passendes Destillationskölbchen übergefüllt wird. Durch Fraktionieren wird das unter gewöhnlichem Druck bei 296—301° übergehende Säurechlorid in fast weißen, zu langen Nadeln erstarrenden Kristallen erhalten. Ausbeute 25 g.

13 g des so erhaltenen Produkts werden unter schwachem Erwärmen gelöst in 12 g m-Bromtoluol und hierzu nach völliger Abkühlung 40 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Alsdann wird das Ganze langsam einfließen gelassen in ein mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen, etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, in welchem sich 13 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff befinden. Während die Farbe allmählich dunkler wird, läßt man den Kolben etwa eine Stunde noch bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann langsam unter häufigem Schütteln im Ölbad bis zum Sieden. Nach 5 bis 6 Stunden hat die Salzsäureentwicklung völlig nachgelassen.

Zur Zersetzung der entstandenen Aluminiumchlorid-Additionsverbindung wird nun der Kolbeninhalt auf etwa 200 g Eis gegossen und durch kurze Destillation mit Wasserdampf der Schwefelkohlenstoff und etwas nicht kondensiertes m-Bromtoluol entfernt. Der abfiltrierte Rückstand wird durch Aufkochen mit verdünnter Salzsäure von Aluminiumsalzen befreit und die nicht kondensierte Naphthoesäure durch wiederholtes Ausziehen mit heißer verdünnter Sodalösung zurückgewonnen. Das erhaltene Rohprodukt stellt eine klebrige, ziemlich dunkle „Schmiere“ dar.

Das zu weiterer Untersuchung wenig einladende Produkt wurde, auf Ton abgestrichen, zwei Tage lang über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt. Während durch Extrahieren und Umlösen mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln das Produkt nicht zur Kristallisation zu bringen war, gelang es durch wiederholtes kaltes Verreiben mit wenig Ligroin, die

„Schmiere“ in einen festen Rückstand und ein dickflüssiges Öl zu zerlegen. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert und das β-Naphthyl-2′-Brom-4′-methyl-phenyl-keton (Formel 29) in weißlich-grauen etwa zollangen Nadeln erhalten, die nach mehrfacher Reinigung bei 103° schmelzen und halogenhaltig sind.

5,8 g des so gewonnenen Brom-ketons werden, auf drei Rohre verteilt, mit wässerig-alkoholischer Ammoniaklösung unter Zusatz eines winzigen Kupfersulfatkriställchens während sieben Stunden im Schüttelofen auf 190 bis 200° erhitzt. Das Rohr ist nach dem Erkalten mit feinen, weißlich-grauen, schuppenförmigen Kristallblättchen erfüllt, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol, Wasser und Äther ausgedeckt werden. In dem mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Filtrat läßt sich durch Silbernitrat eine reichliche Fällung von Halogensilber erzeugen. Die Mutterlauge scheidet nach dem Einengen eine weitere Menge der gleichen Kristalle ab, worauf die ganze Ausbeute aus Alkohol, unter Zugabe von Tierkohle, umkristallisiert wird. Das β-Naphthyl-2′-amino-4′-methyl-phenyl-keton (Formel 30) ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und schmilzt in völlig reinem Zustand bei 169,5°.

b) Diazotierung und Ringschluß.

0,95 g Amino-keton werden gelöst in 10 ccm 80%iger Schwefelsäure und unter starker Außenkühlung durch ein Eis-Salzsäuregemisch, diazotiert mit einer Lösung von 0,26 g Natriumnitrit in 2 ccm konz. Schwefelsäure (2 ccm einer Lösung von 2,6 g NO_2Na in 20 ccm SO_4H_2). Nach einigem Verweilen bei etwa $-15°$ wird die Lösung aus der Kältemischung herausgenommen und freiwillig auf Zimmertemperatur erwärmt, bis Jodkali-Stärkepapier nur noch eben schwach gebläut wird. Das Ganze wird nun auf Eis gegossen und etwa $^3/_4$ der ausgeschiedenen gelben Diazo-Verbindung nach Zusatz von $^1/_2$ g entfetteter Kupferbronze auf dem Wasserbad langsam erwärmt. In kleinen Schaumblasen wird hierbei Stickstoff abgespalten, bis

nach etwa 25 Minuten die Gasentwicklung aufgehört hat. Das bei der Reaktion sich ausscheidende Produkt wird nach dem Erkalten abfiltriert und zur Entfernung von Spuren Kupfer mit etwa 2%iger Salpetersäure kurz aufgekocht, aus Eisessig gefällt und aus Alkohol umgelöst.

Die erhaltene geringe Menge des Produktes erlaubte keine mehrfache Reinigung durch Kristallisation. Um jedoch Klarheit darüber zu erhalten, ob der Reaktionsverlauf in der gewünschten Weise erfolgt war, wurde folgendes unternommen. Es wurde durch Zusammenschmelzen mit Ätzkali bei 230 bis 235° während einer halben Stunde, in analoger Weise, wie bei der Darstellung von Benzanthron-carbonsäure aus Allo-chrysoketon-carbonsäure (Formel 7 bis 9) eine Aufspaltung der Ketogruppe vorgenommen. Beim Ansäuren der im Wasser gelösten und filtrierten Schmelze scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst wurde. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte zeigte eine Lösung von einigen Tropfen in reiner Schwefelsäure keine Spur von Fluorescenz.

Aus diesem Umstand dürfte geschlossen werden, daß die Kondensation nicht in dem erwarteten Sinne verlief, sondern daß vielleicht das andere in gleicher Weise mögliche, zur Benzanthronbildung jedoch nicht mehr befähigte, geradlinige Keton (Formel 34) gebildet wurde. Oder es kam bei der Aluminiumchlorid-Kondensation die Bindung in der Art zustande, daß die Aminogruppe nicht in die o-Stellung zur Keto-Gruppe, sondern in die p-Stellung hierzu trat (Formel 32).

Um diese letztere Frage zu entscheiden, wurde in dem letzten Viertel obiger auf Eis abgeschiedener Diazo-Lösung die Diazonium-Gruppe durch Aufkochen der wässerigen Lösung unter Zusatz von 10 ccm Alkohol eliminiert. Es entstand hierbei deutlicher Aldehydgeruch unter Abspaltung von Stickstoff. Nach beendigter Umsetzung wurde das in sehr geringer Menge ausgeschiedene Produkt abfiltriert und einmal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt schmilzt bei nicht ganz scharf 86° und ist von weißlich-grauer Färbung.

Aus diesem Schmelzpunkt galt es nun einen Schluß zu ziehen auf die Stellung der Methyl- und damit auch der Amino-Gruppe zur Keto-Gruppe. Zu diesem Zweck war derselbe zu vergleichen mit demjenigen des β-Naphthyl-4'-methyl-phenyl-ketons (analog Formel 33), in welchem die p-Stellung der Methyl-Gruppe zur Keto-Gruppe als feststehend angenommen werden durfte. Da dieser Vergleichskörper in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurde, sei seine Darstellungsweise hier kurz gegeben.

c) Darstellung von β-naphthyl-4'-methyl-phenyl-keton (analog Formel 33).

5 g reines β-Naphthoesäure-chlorid werden gelöst in einer Mischung von 30 ccm Schwefelkohlenstoff und 2,4 g Toluol. Zu dieser Lösung gibt man auf einmal 5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid und erwärmt im Ölbad langsam während etwa vier Stunden auf 45 bis 50°. Alsdann wird der Schwefelkohlenstoff im Vakuum bei 45° abdestilliert und die zurückbleibende Aluminiumchlorid-Addtitionsverbindung auf Eis gegeben. Das auffallende Produkt wird einmal mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit verdünnter Sodalösung erwärmt. Der Rückstand, 4,5 g, wird nach mehrmaliger Reinigung aus Alkohol in hellgrauen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88° erhalten.

Leider war aus Materialmangel ein Mischungsschmelzpunkt dieses so erhaltenen, mit dem obigen aus der Diazonium-Verbindung abgeschiedenen und bei 86° schmelzenden Körpers nicht mehr zu nehmen. Aus dem nahen Beieinanderliegen der Schmelzpunkte dieser beiden Körper dürfte jedoch mit einer diesen Umständen entsprechenden Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, daß auch in dem Amino-methyl-phenyl-keton, ebenso wie in dem einfachen Methyl-phenyl-keton, die Methyl-Gruppe in p-Stellung zu der Keto-Gruppe sich befindet. Dann würde somit die Amino-Gruppe den richtigen, zur späteren Bildung des Fluorenon-5-ringes befähigt erscheinenden Platz eingenommen haben (Formel 30).

XIV. Anderer Versuch einer Fluorenon-Synthese.

Die zum Zweck dieser Synthese benötigte α-Chlor-β-naphtoesäure wurde dargestellt aus α-Oxy-β-naphthoesäure durch Einwirkung von 3 Molekülen Phosphorpentachlorid und nachfolgende Verseifung des α-Chlor-β-naphtho-trichlorids[1].

a) Darstellung von α-Chlor-β-naphthylen-phenyl-keton (Formel 36).

10 g reine α-Chlor-β-naphthoesäure vom Schmelzpunkt 195 bis 196° werden in einer Reibschale verrieben mit 11,1 g Phosphorpentachlorid und durch schwaches Erwärmen auf dem Sandbad mit einander in Reaktion gebracht. Nach der ersten Einwirkung wird das flüssige Produkt aus einem kleinen Destillationskölbchen über freier Flamme fraktioniert. Das Säurechlorid geht unter Atmosphärendruck über bei 325 bis 330° und erstarrt beim Abkühlen schnell in gelblich-weißen Nadeln. Ausbeute 10,0 g.

7,3 g α-Chlor-β-naphthoesäure-chlorid werden darauf gelöst in 50 ccm thiophenfreiem Benzol und in der Kälte versetzt mit 12 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid. Die Lösung färbt sich bald rötlich und wird nach einigem Stehen mit aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr im Ölbad langsam auf 70 bis 75° erwärmt. Nach 5 Stunden ist die Salzsäureentwicklung beendet, und das Erhitzen kann unterbrochen werden. Das erhaltene Produkt wird alsdann mit etwa 200 g Eis zersetzt und das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abdestilliert. Zur Entfernung der Aluminiumsalze wird der erkaltete, harte Kuchen einmal mit verdünnter Salzsäure aufgekocht und die nicht kondensierte Säure durch zweimaliges Ausziehen mit warmem verdünntem Ammoniak wiedergewonnen. Das rohe α-Chlor-β-naphthylen-phenyl-keton (Formel 36) stellt eine rötliche, in der Kälte harte, in heißem Wasser erweichende Masse dar, die ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wird.

---

[1] Dissertation Wolffenstein, Berlin 1888; R. Wolffenstein, B. **20**, 1966 (1887); B. **21**, 1186 (1888).

b) Darstellung von α-amino-β-naphthylen-phenyl-keton (Formel 37).

Zum Austausch des Chlors gegen die Amino-Gruppe wird das Produkt im Rohr in wässerig alkoholischer Lösung mit 6 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Keton unter Zusatz eines kleinen Kriställchens Kupfersulfat im Schüttelofen 7 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit Wasser gefällt, zum Verjagen des Alkohols einige Zeit gekocht und abfiltriert. In dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat läßt sich mit Silbernitrat in reichlichem Maße Halogensilber ausfällen. Das erhaltene chlorfreie α-Amino-β-naphthylen-phenyl-keton (Formel 37) kristallisiert aus Alkohol in grünlich-hellbraunen Tafeln, die bei scharf 79° schmelzen.

c) Diazotierung und Ringschluß.

Um von diesem Körper nunmehr zum 3,4-Benzo-fluorenon zu gelangen, wird die Amino-Gruppe zunächst diazotiert und die Diazonium-Gruppe alsdann mittels Kupferpulver eliminiert. Zu diesem Zweck wurde 1 g Amino-keton gelöst unter vorsichtigem schwachem Erwärmen in 10 ccm konz. Schwefelsäure. Nach starker Kühlung wurden hinzugesetzt 2 ccm einer Lösung von 2,9 g Natriumnitrit in 20 ccm konz. Schwefelsäure. Nach einigem Verweilen in einer Eismischung ließ man an der Luft freiwillig erwärmen, bis Jodkalium-Stärkepapier nur noch schwach gebläut wurde. Alsdann wurde das Umsetzungsprodukt auf Eis gegossen und die entstandene Diazoniumlösung mit $^1/_2$ g fettfreier Kupferbronze versetzt. Das Ganze wärmte man darauf auf dem Wasserbad langsam an, bis durch Aufhören der bald eingetretenen Gasentwicklung das Ende der Reaktion zu erkennen war. Die deutlich rot gefärbte Lösung wurde von dem Kupferpulver abfiltriert, wobei nur dieses auf dem Filter zurückblieb. Der Umsetzungskörper selber befand sich als Sulfosäure in dem wässerigen Filtrat gelöst. Um ihn zu fassen, wurde die Flüssigkeit zunächst unter Zusatz von etwas Ammoniumchlorid auf dem Wasserbad eingeengt und die Schwefelsäure schließlich

mit Ammoniak fast neutralisiert. Hierbei schied sich das Produkt als dunkelroter Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde.

Es war nun festzustellen, ob in der Sulfosäure ein Derivat des 3,4-Benzo-fluorenons vorlag. Zu diesem Zweck wurde das Produkt in $^1/_2$ stündiger Kalischmelze bei 230° behandelt. Die bei dieser Operation erhaltene Spaltsäure wurde darauf in trockenem, fein verriebenem Zustande in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war eine rote Lösung entstanden, von der einige Tropfen in konz. Schwefelsäure eine schwache, jedoch völlig eindeutig zu erkennende Fluorescenzerscheinung hervorbrachten.

In dem Ausgangsmaterial der Kalischmelze dürfte mit höchster Wahrscheinlichkeit somit der gewünschte 3,4-Benzo-fluorenonkörper vorgelegen haben.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten

Dr. Alfred Schaarschmidt,

sei auch an dieser Stelle nochmals mein verbindlichster Dank abgestattet für die tatkräftige Förderung und seine bereitwillige Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Korten, wurde geboren am 12. November 1893 in Elberfeld als Sohn des jetzigen Studienrats Ernst Korten und seiner Gemahlin Auguste geb. Edelhoff. Bis Quarta besuchte ich das dortige Gymnasium, dann das dortige städtische Realgymnasium, an welcher Anstalt ich Ostern 1913 meine Reifeprüfung ablegte. Von April 1913 bis 1914 genügte ich meiner Militärpflicht beim Kaiserin-Augusta-Garde-Grenadier-Regiment Nr. 4 zu Berlin, mit welchem ich bei Kriegsbeginn ins Feld rückte. Im Herbst 1915 kam ich infolge eines dort erlittenen Gehörverlustes zur Entlassung aus dem Militärdienst. Ich studierte dann in Bonn und Berlin und führte die vorliegende Arbeit aus im Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg.